



# Supraconductivité, Onde de Densité de Charge et Phonons Mous dans les dichalcogénures 2H-NbSe<sub>2</sub> et 2H-NbS<sub>2</sub>, et le composé intermétallique Lu<sub>5</sub>Ir<sub>4</sub>Si<sub>10</sub>

Maxime Leroux

## ► To cite this version:

Maxime Leroux. Supraconductivité, Onde de Densité de Charge et Phonons Mous dans les dichalcogénures 2H-NbSe<sub>2</sub> et 2H-NbS<sub>2</sub>, et le composé intermétallique Lu<sub>5</sub>Ir<sub>4</sub>Si<sub>10</sub>. Autre [cond-mat.other]. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENY069 . tel-00771968v2

**HAL Id: tel-00771968**

**<https://theses.hal.science/tel-00771968v2>**

Submitted on 25 Nov 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Physique**

Arrêté ministériel du : 7 Août 2006

Présentée par

**Maxime LEROUX**

Thèse codirigée par **Klaus HASSELBACH** et **Pierre RODIÈRE**

préparée au sein de l'**Institut Néel CNRS-UJF**, département **Matière Condensée et Basses Températures**  
et de l'école doctorale de **Physique**

## Supraconductivité, Onde de Densité de Charge et Phonons Mous

dans le cas des dichalcogénures  $2\text{H-NbSe}_2$   
et  $2\text{H-NbS}_2$ , ainsi que du composé intermé-  
tallique  $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$

Thèse soutenue publiquement le **29 Novembre 2012**,  
devant le jury composé de :

**M. Alain PAUTRAT**

Chargé de Recherche, CRISMAT CNRS-ENSICAEN-UCBN, Examineur

**M. Sylvain RAVY**

Professeur, Synchrotron Soleil, Rapporteur

**M. László FORRÓ**

Professeur, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Rapporteur

**M. Pierre RODIÈRE**

Chargé de Recherche, Institut Néel CNRS-UJF, Co-Directeur de thèse

**M. Manuel NUÑEZ-REGUEIRO**

Directeur de Recherche, Institut Néel CNRS-UJF, Examineur

**M. Pierre MONCEAU**

Directeur de Recherche émérite, Institut Néel CNRS-UJF, Examineur



# Table des matières

<b>I</b>	<b>Introduction</b>	<b>7</b>
<b>1</b>	<b>Ordres électroniques en interaction</b>	<b>13</b>
1.1	Supraconductivité . . . . .	13
1.1.1	Approche de Ginzburg-Landau . . . . .	14
1.1.2	Mécanisme BCS . . . . .	18
1.1.3	Au delà de la théorie BCS en couplage faible . . . . .	21
1.1.4	Point Critique Quantique . . . . .	22
1.2	Onde de Densité de Charge . . . . .	23
1.2.1	Considérations générales de stabilité thermodynamique . . . . .	24
1.2.2	Mécanisme de Peierls-Fröhlich . . . . .	24
1.2.3	Description microscopique . . . . .	25
1.2.4	Conclusion . . . . .	32
1.3	Les Dichalcogénures $\text{MX}_2$ . . . . .	33
1.3.1	Pourquoi étudier les TMD ? . . . . .	33
1.3.2	$\text{NbSe}_2$ : CDW . . . . .	35
1.3.3	$\text{NbSe}_2$ : supraconductivité . . . . .	43
1.3.4	$\text{NbS}_2$ : supraconductivité sans CDW . . . . .	46
1.4	Le composé intermétallique $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$ . . . . .	47
1.4.1	Onde de densité de charge . . . . .	48
1.4.2	Supraconductivité . . . . .	49
1.4.3	Conclusion . . . . .	50
<b>II</b>	<b>Propriétés phononiques</b>	<b>53</b>
<b>2</b>	<b>Techniques expérimentales I</b>	<b>55</b>
2.1	Diffusion/diffraction des rayons X à basse température et sous pression : mesures de spectres de phonons . . . . .	55
2.1.1	Les rayons X . . . . .	55
2.1.2	Diffusion classique et influence de la polarisation . . . . .	56
2.1.3	Diffraction élastique des rayons X par un cristal : théorie cinématique . . . . .	58
2.1.4	Diffusion inélastique des rayons X par un cristal . . . . .	63
2.1.5	Dispositif expérimental . . . . .	69
2.1.6	Analyse des données . . . . .	76
<b>3</b>	<b>Phonons mous dans <math>2\text{H-NbS}_2</math></b>	<b>83</b>
3.1	Échantillons . . . . .	83
3.2	Diffusion diffuse . . . . .	84
3.3	Mesures inélastiques de la dispersion des phonons longitudinaux . . . . .	87
3.3.1	Configuration de la ligne de lumière . . . . .	87
3.3.2	Résultats . . . . .	87
3.3.3	Conclusion . . . . .	93
3.4	Simulations numériques . . . . .	93
3.4.1	Résultats des calculs et comparaison avec l'expérience . . . . .	94
3.4.2	Conclusion . . . . .	96

3.5	Calculs <i>ab initio</i> et effets anharmoniques . . . . .	96
3.5.1	Effets de la température électronique . . . . .	96
3.5.2	Anharmonicité . . . . .	101
3.5.3	Origine de l'anharmonicité . . . . .	101
3.5.4	Incidence sur la supraconductivité . . . . .	102
3.6	Conclusion . . . . .	102
<b>4</b>	<b>2H-NbS<sub>2</sub> : Pureté du polytype</b>	<b>103</b>
4.1	Résultats de TDS . . . . .	103
4.1.1	Mosaïcité . . . . .	105
4.2	Analyse des profils (1,0,L) et (2,0,L) . . . . .	107
4.2.1	Défauts de type 3R . . . . .	107
4.2.2	Robustesse de la simulation . . . . .	108
4.2.3	Pourcentage de fautes d'empilement . . . . .	111
4.2.4	Autre type de fautes d'empilement . . . . .	111
4.3	Analyse des pics satellites . . . . .	114
4.4	Conclusion . . . . .	115
<b>5</b>	<b>Phonon mou dans 2H-NbSe<sub>2</sub></b>	<b>117</b>
5.1	Échantillons . . . . .	118
5.2	Configuration de l'expérience . . . . .	118
5.2.1	Configuration de la ligne de lumière et géométrie de diffusion . . . . .	118
5.2.2	Diagramme de phase pression-température . . . . .	120
5.3	Résultats . . . . .	121
5.3.1	Dispersion selon $\Gamma M$ et selon l'axe $\bar{c}^*$ . . . . .	121
5.3.2	Dépendance en température du phonon mou à 3.5 GPa . . . . .	124
5.3.3	Dépendance en température du phonon mou à 16 GPa . . . . .	124
5.3.4	Comparaison des dépendances en température des phonons mous de 2H-NbS <sub>2</sub> et 2H-NbSe <sub>2</sub> . . . . .	127
5.3.5	Bilan et discussion . . . . .	127
5.4	Conclusion . . . . .	128
<b>III</b>	<b>Propriétés supraconductrices</b>	<b>131</b>
<b>6</b>	<b>Techniques expérimentales II</b>	<b>133</b>
6.1	Propriétés magnétiques d'un supraconducteur . . . . .	133
6.1.1	Premier et second champ critiques . . . . .	133
6.1.2	Longueur de pénétration magnétique . . . . .	134
6.1.3	Susceptibilité magnétique dans l'état Meissner . . . . .	136
6.1.4	Expressions analytiques pour différentes géométries . . . . .	138
6.2	Oscillateur à diode tunnel . . . . .	139
6.2.1	Mesure de susceptibilité magnétique . . . . .	140
6.2.2	Dispositif expérimental . . . . .	141
6.2.3	Analyse des résultats . . . . .	146
6.3	Micro-sondes Hall . . . . .	149
6.3.1	Mesures du premier champ critique . . . . .	149
6.3.2	Dispositif expérimental . . . . .	150
6.3.3	Détermination de $H_p$ . . . . .	153
6.4	Mesures de $H_{c2}$ . . . . .	156
6.4.1	Mesure de la susceptibilité magnétique locale différentielle . . . . .	156
6.4.2	Mesures de chaleur spécifique AC . . . . .	157



<b>7</b>	<b>2H-NbS<sub>2</sub> : Propriétés supraconductrices</b>	<b>163</b>
7.1	Échantillons . . . . .	163
7.2	Premier champ critique $H_{c1}$ . . . . .	164
7.2.1	Profil de champ magnétique et courant critique . . . . .	164
7.2.2	Courbes d'aimantation rémanente et $H_p$ . . . . .	166
7.2.3	Dépendance en température de $H_p$ . . . . .	166
7.2.4	Calcul auto-cohérent des paramètres de la supraconductivité à température nulle . . . . .	169
7.2.5	Saturation à basse température . . . . .	171
7.3	Analyse conjointe avec les mesures de longueur de pénétration . . . . .	171
7.4	Anisotropie de $H_{c2}$ . . . . .	175
7.5	Conclusion . . . . .	178
<b>8</b>	<b>Lu<sub>5</sub>Ir<sub>4</sub>Si<sub>10</sub></b>	<b>179</b>
8.1	Échantillons . . . . .	179
8.1.1	Synthèse . . . . .	179
8.1.2	Caractérisations structurales et physiques . . . . .	180
8.1.3	Caractérisation des whiskers . . . . .	181
8.1.4	Caractérisation du premier lot de barreaux . . . . .	182
8.1.5	Caractérisation du second lot de barreaux . . . . .	183
8.1.6	Conclusion . . . . .	185
8.2	Une transition onde de densité de charge du 1 <sup>er</sup> ordre . . . . .	185
8.3	CDW et résistivité à haute température . . . . .	187
8.4	Deux ondes de densité de charge en compétition . . . . .	188
8.5	Un gap supraconducteur conventionnel ? . . . . .	192
8.5.1	Dépendance en température de $\delta\lambda_{ab}$ . . . . .	192
8.5.2	Dépendance en température de $\delta\lambda_c$ . . . . .	194
8.6	Conclusion . . . . .	195
<b>IV</b>	<b>Annexes</b>	<b>199</b>
<b>9</b>	<b>Annexes</b>	<b>201</b>
9.1	Calcul de l'inductance de la bobine . . . . .	201
9.1.1	Contribution du vide . . . . .	202
9.1.2	Contribution du porte-échantillon . . . . .	202
9.2	Atténuation des rayons X . . . . .	205

## Remerciements

Cette thèse est l'aboutissement de trois ans et demi de travail à l'Institut Néel à Grenoble, mais je n'aurais jamais pu arriver à ce résultat sans la collaboration de nombreux chercheurs, techniciens et personnels administratifs. Je les en remercie très chaleureusement.

En particulier, je souhaite remercier Pierre Rodière, mon encadrant de thèse, pour m'avoir formé aux mesures de longueur de pénétration magnétique, pour nos nombreuses discussions scientifiques, ou non, pour m'avoir initié à la vie de chercheur et enfin pour son soutien en toutes circonstances au cours de ces trois années.

Je remercie aussi Klaus Hasselbach, mon directeur de thèse, pour nos nombreuses discussions scientifiques, pour ses encouragements, et aussi pour ses conseils avisés qui m'ont fait gagner un temps précieux.

Je remercie Thierry Klein pour m'avoir formé à l'usage des microsondes Hall et Christophe Marcenat pour m'avoir introduit aux mesures de chaleur spécifique alternative. Je les remercie aussi pour nos nombreuses discussions scientifiques. Merci aussi pour le cours de supraconductivité que j'espère ne pas avoir trop perturbé par mes nombreuses questions. Merci aussi pour leur bonne humeur constante au cours de ces trois années, cela fût d'un grand soutien. Enfin je les remercie beaucoup de m'avoir fait rencontrer le Dr. Kwok (je vais prochainement intégré son équipe en post-doctorat, à Chicago).

Je remercie aussi les autres chercheurs et doctorants proches : Ahmad, Audrey, Florence, Geoffroy, Hervé, Pierre, Sylvain... pour nos nombreuses discussions (pas toujours) scientifiques et pour leur sympathie au cours de ces trois années. Bonne continuation à tous !

Je remercie Mathieu Le Tacon de m'avoir initié aux mesures de phonons sur synchrotron, par diffusion inélastique des rayons X. Merci aussi pour son aide pendant et après les manips, ainsi que pour la rédaction de l'article.

Je remercie Gaston Garbarino de m'avoir fait découvrir le monde joyeusement non-linéaire des cellules de pression à basse température. Merci pour son aide essentielle lors des manips sous pression, merci aussi pour sa constante bonne humeur et sa sympathie. Je remercie aussi Manuel Nuñez-Regueiro et Daniele Freitas pour les mesures de résistivité sous pression.

Je remercie Christine Opagiste et Laurent Cario pour la synthèse des cristaux et leurs caractérisations ainsi que pour leur aide pendant les expériences au synchrotron.

Je remercie Matteo Calandra pour les calculs *ab initio* sur  $2\text{H-NbS}_2$ . Merci aussi pour les nombreux échanges que nous avons eus avant et pendant la rédaction de l'article.

Je remercie Alexey Bosak pour les mesures de TDS sur ID29 et aussi pour

nous avoir aidés lors des mesures sur ID28.

Je remercie aussi Elena Borisenko de nous avoir aidés lors des mesures sur ID28.

Je remercie Jacques Marcus pour m'avoir aidé à faire des mesures de résistivité à haute température.

Je remercie Sébastien Pairis pour les magnifiques images de Microscope Électronique à Balayage.

Je remercie Vincent Bouchiat pour m'avoir aidé à faire une mesure de Microscopie à Force Atomique.

De façon plus générale, je remercie tous les chercheurs de l'équipe et de l'institut pour nos discussions scientifiques et pour leur sympathie au cours de ces trois années : Jacques Bossy, Gérard Vermeulen, Panayotis Spathis, Elsa Lhotel, Carley Paulsen, Christopher Bauerle, Tristan Meunier, Virginie Simonet, Pierre-Étienne Wolf, Arnaud Ralko, Simone Fratini, Eddy Collin... Merci aussi à ceux et celles que je n'ai pas cités, mais qui m'ont apporté une aide au cours de cette thèse.

Je remercie aussi les services techniques et administratifs, notamment Pierre Brosse-Marion pour la nouvelle canne hélium 3, Christine Martinelli pour son aide et ses conseils avec l'administration et puis aussi Danièle, Patricia et Florence.

Je remercie aussi grandement ma famille de s'être prêtée au "jeu dominical" d'une relecture distribuée, non pas tant sur le fond, mais surtout sur la forme, et je les remercie aussi pour leur soutien constant.

Enfin je m'excuse auprès de ma femme Chen de lui avoir fait subir mes absences au cours de cette rédaction et je la remercie pour son soutien constant, malgré tout, au cours de ces six derniers mois. Permettez-moi de lui adresser, ainsi qu'à ma belle famille, ces quelques lignes en Mandarin : 抱歉亲爱的，多谢你的理解。我的论文答辩推迟了两个月，可你一直全心全意的支持我，真的很感谢。感谢妈妈、爸爸，您的支持使我可以全力以赴的写论文。感谢妈妈在我夜里背疼的时候教我的太极拳。

J'espère que cette thèse ne sera pas trop pénible à lire malgré sa longueur. Étant donné que j'ai utilisé trois techniques assez différentes au cours de ma thèse, j'ai dû introduire chaque technique avant de pouvoir en présenter les résultats d'où un contenu un peu plus volumineux. Dans la mesure du possible j'ai essayé de faire trois parties pouvant être lues indépendamment. Voilà, il ne me reste qu'à vous souhaiter une bonne lecture !

Première partie

Introduction



# Introduction

## Context

The topic of this thesis was the experimental study of the interaction between three physical phenomena : superconductivity, charge density wave and soft phonons. Superconductivity is a very particular state of matter at low temperature. Usually it is characterized by a zero electrical resistance and the full expulsion of the magnetic field  $B$ . It corresponds to a macroscopic quantum state, some mechanisms of which still escape from our understanding, in particular in the so-called, and yet so cold, *high temperature superconductors*.

Charge density wave are another state of matter, and we will see that it is similar to superconductivity in several ways. Behind this name is a static, and spatial, modulation of the electronic density inside a crystal, with periods typically extending over a few atoms. But, in stark contrast to superconductivity, this is an insulating state.

In several materials, these two states appear in a relatively close range of temperature and pressure. In some cases, they seem to compete : the disappearance of one triggers the apparition of the other. However, other theories propose that charge density wave may enhance superconductivity, for example due to the presence of soft phonons.

A phonon is a collective oscillation of atoms, both spatial and temporal. Phonons are the carriers of sound in matter, hence the etymology of the name<sup>1</sup>. These elementary vibrations play a crucial role in the standard theory of charge density waves. As an oscillatory phenomenon, phonons are described by a dispersion relation that links the energy they carry (related to their temporal frequency) to the linear momentum they bear (related to their spatial frequency). The name « soft phonon » means in fact that this dispersion relation changes at low temperature : for some range of momentum, the minimal energy needed to create a phonon becomes very small. This energy may even become zero, in which case it does not cost any energy to modulate the atomic lattice at the corresponding spatial frequency. The atomic lattice is therefore particularly « soft » vis-à-vis such a modulation. This new modulation changes the periodicity of the electric potential felt by electrons, which can trigger a charge density wave with the same periodicity.

Thus, charge density waves are often accompanied by soft phonons, although non exclusively. From another point of view, the possibility to create phonons with low energy can enhance superconductivity. The standard mechanism of Bardeen, Cooper and Schrieffer (abbreviated in BCS) is indeed based on electrons pairs, also known as Cooper pairs, « glued » by phonons. Soft phonons correspond to a large density of states at low energy, which can make a significant contribution to the electron-phonon coupling constant. An increase of this constant usually induces an increase of the superconducting transition temperature. Consequently, the coexistence of superconductivity and charge density waves may be subject to opposite forces, and this raises the question of how they interact.

## Approach

To study the influence of a charge density wave on superconductivity, I restricted myself to three compounds : the two dichalcogenides  $2\text{H-NbS}_2$  and  $2\text{H-NbSe}_2$ , and the inter-metallic compound  $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$ . The choice of these compounds is justified by the fact that  $2\text{H-NbSe}_2$  develops a charge density wave, that coexists with superconductivity at low temperature, whereas  $2\text{H-NbS}_2$  is the only superconductor among the dichalcogenides that does not have a charge density wave. This last compound being iso-structural and iso-electronic but with no charge density wave, it can serve as a « control compound ».

Simultaneously, our strategy consisted in ascertaining whether some peculiarities observed in dichalcogenides were restricted to dichalcogenides, or if, conversely, they were general to all compounds with charge density waves. This is the reason why we studied the compound  $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$ . In fact, this superconductor also presents a charge density wave, but its characteristics are very different from those of dichalcogenides. Therefore, the question we wanted to answer was whether the superconductivity of  $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$  also presents a signature of the charge density wave.

---

1. « voice » in ancient greek. More rigorously, sound is carried by acoustic phonons, which means in Latin terms, and loosely translated to avoid a pleonasm, an « audible voice ».

## Plan of this study

In the first part of this study, I will try to answer three questions : for what reasons  $2\text{H-NbS}_2$  does not develop a charge density wave, despite its strong similarities with  $2\text{H-NbSe}_2$  ? Does there exist any traces reminiscent of a charge density wave ? And why the superconducting properties of both compounds seem so close ? To answer these questions, we measured the phonons dispersion in both  $2\text{H-NbS}_2$  and  $2\text{H-NbSe}_2$ , using inelastic x-ray scattering, under pressure and at low temperature, at the European synchrotron, ESRF.

Several studies show that the superconductivity of  $2\text{H-NbSe}_2$  is singular : there exists a small superconducting gap, probably due to a multiple or anisotropic gap system. Some studies suggested that  $2\text{H-NbS}_2$  also presented this singularity. Therefore, I tried to ascertain and assess this singularity by measuring the superconducting properties of  $2\text{H-NbS}_2$ . In the second part of this study, I present the anisotropy and temperature dependence of the magnetic penetration depth, obtained by first critical field measurements using Hall micro-probes. Those results are compared to the measurements of magnetic penetration depth, obtained by the tunnel diode oscillator technique. I will also present the anisotropy of the second critical field, deduced from the angular dependence of AC specific heat and local differential AC magnetic susceptibility. Finally, for comparison, I measured the temperature dependence and anisotropy of the magnetic penetration depth in the compound  $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$ , using the tunnel diode oscillator technique.

# Introduction

## Contexte

L'objet de ces travaux de thèse a été l'étude expérimentale de l'interaction entre trois phénomènes physiques : la supraconductivité, les ondes de densité de charge et les phonons mous. La supraconductivité est un état très particulier de la matière à basse température, habituellement caractérisé par une résistivité électrique nulle et l'expulsion totale du champ magnétique appliqué. Il s'agit d'un état quantique macroscopique dont certains mécanismes nous échappent encore aujourd'hui, en particulier dans les supraconducteurs dits à haute température critique. Les ondes de densité de charge sont un autre état de la matière, dont nous verrons qu'il présente un certain nombre de similarités avec la supraconductivité. Il correspond à une modulation statique de la densité électronique au sein d'un cristal, avec des périodes typiquement de l'ordre de quelques atomes. Mais, à la différence de la supraconductivité, il s'agit d'un état isolant. Dans un certain nombre de matériaux, ces deux états apparaissent dans des gammes assez proches de température et de pression. Dans certains cas, ils semblent en compétition : la disparition de l'un favorise l'apparition de l'autre. Mais d'autres théories proposent que l'onde de densité de charge renforce la supraconductivité, par exemple via la présence de phonons mous.

Un phonon est une oscillation collective, spatiale et temporelle, des atomes. C'est par le biais des phonons que se propage le son dans un solide, d'où l'étymologie de l'appellation<sup>2</sup>. Mais ces vibrations élémentaires jouent aussi un rôle très important dans la théorie standard des ondes de densité de charge. En tant que phénomène ondulatoire, les phonons sont décrits par une relation de dispersion reliant l'énergie qu'ils portent (liée à leur fréquence temporelle) à la quantité d'impulsion qu'ils contiennent (liée à leur fréquence spatiale). La dénomination « phonon mou » traduit en fait un changement de cette relation de dispersion à basse température : pour une certaine gamme d'impulsion, l'énergie nécessaire pour créer un phonon devient très faible. Cette énergie peut même devenir nulle : il ne coûte alors rien de moduler le réseau atomique à la fréquence spatiale correspondante. Le réseau atomique est donc particulièrement « mou » vis à vis d'une telle modulation. Cette modulation change la périodicité du potentiel auquel sont soumis les électrons, ce qui en retour peut induire une onde de densité de charge.

Les ondes de densité de charge sont donc souvent, bien que non exclusivement, accompagnées de la présence de phonons mous. Mais d'un autre côté, la possibilité de créer des phonons à basse énergie peut faciliter l'apparition de l'état supraconducteur. Le mécanisme standard (dit de Bardeen, Cooper et Schrieffer, abrégé en BCS) est en effet basé sur des paires d'électrons, les paires de Cooper, appariés par des phonons. Les phonons mous correspondent à une forte densité d'état à basse énergie ce qui contribue de façon importante à la constante de couplage électron-phonon. Une augmentation de cette constante se traduit généralement par une augmentation de la température de transition supraconductrice. La coexistence de la supraconductivité et des ondes de densité de charge est donc potentiellement soumise à des effets antagonistes, et la question se pose ainsi de savoir comment ils interagissent.

## Approche

Pour étudier l'influence d'une onde de densité de charge sur l'état supraconducteur, je me suis restreint à trois composés, le couple de dichalcogénures 2H-NbS<sub>2</sub> et 2H-NbSe<sub>2</sub>, ainsi que le composé inter-métallique Lu<sub>5</sub>Ir<sub>4</sub>Si<sub>10</sub>. Le choix de ces composés se justifie par le fait que 2H-NbSe<sub>2</sub> développe une onde de densité de charge qui coexiste avec la supraconductivité à basse température, tandis que 2H-NbS<sub>2</sub> est le seul supraconducteur de la famille des dichalcogénures à ne pas développer d'onde de densité de charge. Ce composé iso-structural, iso-électronique mais sans onde de densité de charge, peut donc servir de « composé témoin ».

Parallèlement, notre stratégie consistait à déterminer si certaines particularités, observées dans les dichalcogénures, étaient propres aux dichalcogénures, ou si, au contraire, elles étaient générales aux composés présentant une onde de densité de charge. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes intéressés au composé Lu<sub>5</sub>Ir<sub>4</sub>Si<sub>10</sub>. En effet, ce supraconducteur présente une onde de densité de charge dont les caractéristiques sont très différentes de celles des dichalcogénures. La question se pose donc de savoir si la supraconductivité de Lu<sub>5</sub>Ir<sub>4</sub>Si<sub>10</sub> présente aussi une signature de l'onde de densité de charge.

---

2. « la voix » en grec ancien. Plus rigoureusement, le son est porté par les phonons acoustiques, c'est-à-dire, en termes latins, et au sens large pour ne pas former un pléonasme, une « voix audible ».



## Plan de l'étude

Dans la première partie de cette étude, nous allons tenter de répondre à trois questions : pour quelles raisons  $2\text{H-NbS}_2$  ne développe-t-il pas d'onde de densité de charge, malgré ses similarités avec  $2\text{H-NbSe}_2$  ? Existe-t-il des traces réminiscentes d'une onde de densité de charge ? Et pourquoi les propriétés supraconductrices des deux composés semblent-elles si proches ? Pour tenter d'y répondre, nous avons mesuré la dispersion des phonons dans les composés  $2\text{H-NbS}_2$  et  $2\text{H-NbSe}_2$ , en utilisant la technique de diffusion inélastique des rayons X sous pression et à basse température, au synchrotron européen, ESRF.

Des études montrent que la supraconductivité de  $2\text{H-NbSe}_2$  présente des caractéristiques singulières : la présence d'un petit gap supraconducteur, traduisant sans doute un gap multiple ou anisotrope. Certaines études suggéraient que  $2\text{H-NbS}_2$  présentait aussi ces spécificités. J'ai donc cherché à vérifier et quantifier ces phénomènes, en mesurant les propriétés supraconductrices de  $2\text{H-NbS}_2$ . Dans la seconde partie de cette étude, je présente l'anisotropie et la dépendance en température de la longueur de pénétration magnétique, obtenues par des mesures de premier champ critique en utilisant la technique des micro-sondes de Hall. Ces résultats sont comparés aux mesures de longueur de pénétration magnétique obtenues par la technique de l'oscillateur à diode tunnel. Je présenterai aussi l'anisotropie du second champ critique déduite des dépendances angulaires de la chaleur spécifique AC et de la susceptibilité magnétique AC locale différentielle. Enfin, à titre de comparaison, j'ai mesuré la dépendance en température et l'anisotropie de la longueur de pénétration magnétique du composé  $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$ , par la technique de l'oscillateur à diode tunnel.

# Chapitre 1

## Ordres électroniques en interaction

### 1.1 Supraconductivité

En 1911, le physicien Kamerlingh Onnes découvre l'apparition d'une résistivité électrique nulle dans le mercure en dessous de 4.21 K. Cet état est alors appelé *supraconductivité*. Quelques années plus tard, en 1933, Meissner et Ochsenfeld mettent en évidence l'expulsion totale du champ magnétique<sup>1</sup> dans un supraconducteur refroidi sous champ magnétique. La supraconductivité a été découverte dans de nombreux matériaux lorsqu'ils sont refroidis en dessous d'une certaine température dite température critique  $T_C$ . Cette température est généralement proche du zéro absolu, de l'ordre d'une dizaine de Kelvin au maximum.

Le phénomène d'expulsion du champ magnétique, ou diamagnétisme parfait, est appelé *effet Meissner-Ochsenfeld*. Il est relativement connu du grand public à cause du phénomène de lévitation magnétique qu'il permet d'engendrer. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué sur un supraconducteur, ou qu'un supraconducteur est refroidi sous champ magnétique, des courants électriques sans dissipation apparaissent à sa surface et viennent écranter le champ magnétique à l'intérieur du matériau. Si le champ magnétique appliqué n'est pas uniforme, ceci induira une force sur le matériau qui pourra le faire léviter.

Cet effet n'est pas seulement une conséquence de la résistivité nulle du matériau, il possède des propriétés fondamentalement différentes. Les supercourants en surface de l'échantillon ne sont pas induits par les variations du champ magnétique, mais par la valeur absolue de ce champ. Plus précisément, l'état supraconducteur impose comme condition aux limites que le champ magnétique est nul au sein du matériau.

Mais cet écrantage ne s'effectue pas instantanément lorsque l'on passe du vide au matériau supraconducteur. Le champ magnétique parvient tout de même à pénétrer en surface du matériau. L'écrantage s'établit sur une certaine distance. Cette distance est relativement petite à basse température, de l'ordre de 100 nm extrapolée à 0 K, mais elle tend vers l'infini au voisinage de la température critique. Il s'agit de la première longueur caractéristique d'un supraconducteur : la longueur de pénétration magnétique  $\lambda$ .

La combinaison des équations de Maxwell et des équations hydrodynamiques pour un élément de fluide supraconducteur conduit à :

$$\frac{\partial \vec{\omega}}{\partial t} = \vec{\text{rot}}(\vec{v}_s \wedge \vec{\omega}) \quad (1.1)$$

avec

$$\vec{\omega} = \vec{\text{rot}}(\vec{v}_s) + \frac{q}{m} \vec{B} \quad (1.2)$$

---

1. J'utilise une convention française qui veut que le vecteur  $\vec{B}$  soit appelé *champ magnétique*, et que le vecteur  $\vec{H}$  soit appelé *champ d'excitation magnétique*.

En langue anglaise,  $H$  est aussi appelé « magnetic field » et  $B$  « magnetic induction ». Cependant le champ pertinent, celui qui intervient dans la force de Lorentz et qui produit un effet, c'est le champ  $B$ . Ceci explique que  $B$  est souvent dénommé champ magnétique dans le langage courant. La controverse est parfois vive, Edward Purcell, dans *Electricity and Magnetism*, note « Even some modern writers who treat  $B$  as the primary field, feel obliged to call it the magnetic induction because the name magnetic field was historically preempted by  $H$ . This seems clumsy and pedantic. If you go into the laboratory and ask a physicist what causes the pion trajectories in his bubble chamber to curve, he'll probably answer "magnetic field", not "magnetic induction." You will seldom hear a geophysicist refer to the Earth's magnetic induction, or an astrophysicist talk about the magnetic induction of the galaxy. We propose to keep on calling  $B$  the magnetic field. As for  $H$ , although other names have been invented for it, we shall call it "the field  $H$ " or even "the magnetic field  $H$ ." ».

A contrario, les auteurs de [151] rappellent que : « la Commission Electrotechnique Internationale recommande de représenter l'induction magnétique par la lettre  $B$  et le champ magnétique par la lettre  $H$  ».

où  $m$  et  $q$  sont respectivement la masse et la charge des particules constituant les supercourants, et  $\vec{v}_s$  est la vitesse moyenne de ces particules. Dans cette équation, pour une raison que ne peut expliquer la théorie macroscopique, l'équation constitutive d'un matériau supraconducteur est décrit par la solution triviale  $\vec{\omega} = \vec{0}$

$$\vec{\text{rot}}(\vec{v}_s) + \frac{q}{m} \vec{B} = \vec{0} \quad (1.3)$$

On combine alors cette équation microscopique avec l'expression classique de la densité de courant

$$\vec{j}_s = \rho_s q \vec{v}_s \quad (1.4)$$

où  $\rho_s$  est la densité de superporteurs, *i.e.* la densité d'électrons de conduction<sup>2</sup>, au sens de Drude, divisée par 2. Ceci permet d'obtenir l'équation d'atténuation du champ magnétique

$$\vec{\Delta} \vec{B} - \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{B} = \vec{0} \quad (1.5)$$

dans laquelle on a introduit la longueur de pénétration magnétique de London

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 \rho_s q^2}} \quad (1.6)$$

Considérons un demi-plan infini supraconducteur, sur lequel un champ magnétique uniforme  $\vec{B}$  est appliqué tangentiellement à l'interface entre le vide et le supraconducteur. Cette équation montre que le champ magnétique décroît exponentiellement, sur une distance caractéristique  $\lambda_L$ , à l'intérieur du supraconducteur.

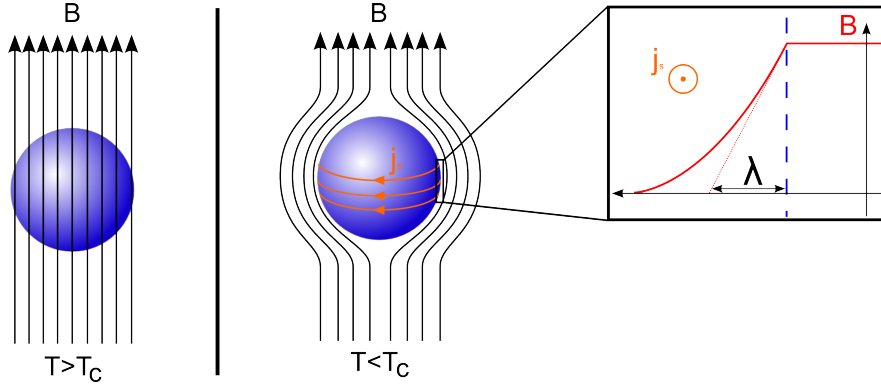


FIGURE 1.1 – En dessous de la température de transition supraconductrice, des supercourants apparaissent en surface du supraconducteur et expulsent tout champ magnétique extérieur appliqué. Cet écrantage se fait sur une distance appelée la longueur de pénétration magnétique, usuellement notée  $\lambda$ . (Adapté de [156])

### 1.1.1 Approche de Ginzburg-Landau

L'approche de Ginzburg-Landau se base sur le constat que la transition de phase supraconductrice est du second ordre. Il existe alors un paramètre d'ordre qui évolue continûment à la transition, passant d'une valeur nulle dans l'état normal, à une valeur non nulle dans l'état supraconducteur. De plus pour expliquer l'effet Meissner nous verrons que l'état supraconducteur doit acquérir une phase quantique fixe. Ils postulent donc que le paramètre d'ordre serait un complexe de la forme

$$\psi = \sqrt{\rho_s} e^{i\phi} \quad (1.7)$$

$\psi$  serait homogène à une fonction d'onde décrivant l'état supraconducteur,  $\rho_s$  serait la densité des porteurs de charge qui conduisent sans dissipation, et  $\phi$  une phase commune à l'ensemble de ces porteurs.

<sup>2</sup>. Cette expression a le mérite de conduire à un résultat correct, mais elle est aussi fautive que dans le modèle de Drude de la résistivité. Dans un traitement semi-classique rigoureux, ce sont les électrons au niveau de Fermi qui interviennent, voir Chandrasekhar *et al.* [19].

À la transition supraconductrice, le paramètre d'ordre  $\psi$  s'annule, et l'on développe l'enthalpie libre en puissance du paramètre d'ordre.  $\psi$  est complexe alors que l'enthalpie est réelle, donc l'enthalpie ne peut dépendre que de  $|\psi|$ . Par ailleurs, les puissances  $|\psi|^\alpha$  avec  $\alpha$  impaires sont non analytiques en  $\psi = 0$ . La transition étant du second ordre, on ne peut donc avoir que des puissances paires dans le développement. En se restreignant à l'ordre 4, il vient :

$$g = g_0 + \alpha|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4 + \frac{1}{2m} \left| \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - q\vec{A} \right) \psi \right|^2 \quad (1.8)$$

où le dernier terme est l'énergie cinétique  $(p - qA)^2/2m$  des superporteurs de charge  $q$  et de masse  $m$ . On fait ensuite l'hypothèse que les variations spatiales du paramètre d'ordre sont liées à des variations de la phase  $\phi$ , tandis que l'amplitude du paramètre d'ordre  $|\psi| = \sqrt{\rho_s}$  reste uniforme. On obtient ainsi un état de densité homogène, mais pouvant présenter des flux. La densité de courant est alors donnée par

$$\vec{J} = \frac{q}{m} |\psi|^2 \left[ \hbar \vec{\nabla} \phi - q\vec{A} \right] \quad (1.9)$$

Pour observer une transition de phase du second ordre, le paramètre  $\alpha$  doit changer de signe à la transition. À l'ordre le plus bas on a donc  $\alpha \propto (T - T_C)$  au voisinage de la transition. Cette enthalpie libre est une fonctionnelle du paramètre d'ordre  $\psi$ . Lorsque l'on cherche à la minimiser, il apparaît une nouvelle grandeur caractéristique, notée  $\xi$ , qui régit les variations spatiales du paramètre d'ordre : la longueur de cohérence<sup>3</sup>

$$\xi = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m|\alpha|}} \quad (1.10)$$

### Supraconducteurs de type I et II

L'expérience montre que l'application d'un champ magnétique supérieur à une certaine valeur critique,  $\mu_0 H_C$ , détruit l'état supraconducteur et rétablit la phase métallique. Ce champ critique est nul à la température critique  $T_C$ , et maximal à basse température. Le raisonnement thermodynamique conclut alors que la phase supraconductrice représente un gain (diminution) d'enthalpie libre volumique  $g_N - g_S$  par rapport à la phase normale

$$g_N(H, T) - g_S(H, T) = \frac{\mu_0}{2} H_c^2(T) - \frac{\mu_0}{2} H^2 \quad (1.11)$$

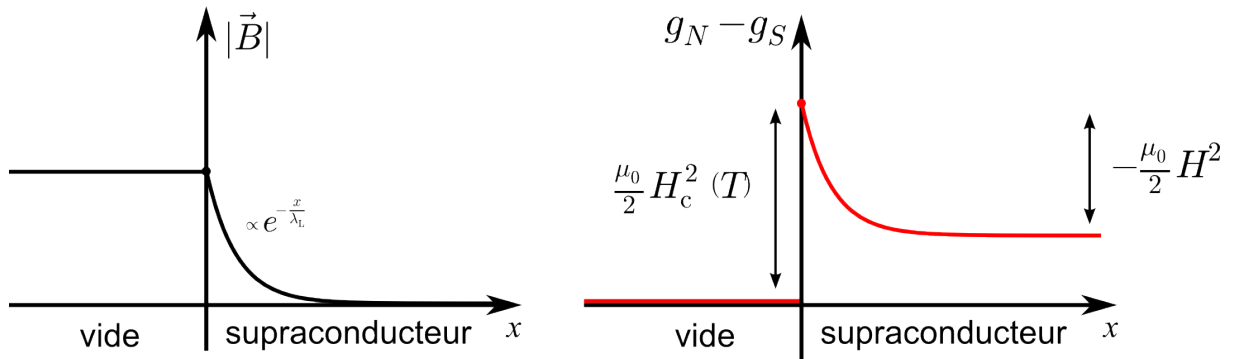


FIGURE 1.2 – Le champ magnétique est exponentiellement amorti dans le supraconducteur. Un raisonnement thermodynamique partiel conclut que le gain (diminution) d'enthalpie libre est maximal en surface de l'échantillon, où supraconductivité et champ magnétique coexistent.

mais ce raisonnement est basé sur l'hypothèse que le champ magnétique  $\vec{B}$  est uniformément nul à l'intérieur du matériau. Or nous avons vu précédemment que le champ magnétique pénétrait en surface

3. Il existe une seconde définition, dite de Pippard, basée sur la portée des effets non locaux : c'est la distance caractéristique sur laquelle les grandeurs électromagnétiques doivent être moyennées. En toute rigueur, la longueur de cohérence de Pippard n'est pas exactement identique à celle de Ginzburg-Landau, mais elles sont très proches.

sur une petite distance  $\lambda$ , la longueur de pénétration magnétique. En surface du supraconducteur, où  $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$ , le raisonnement précédent aboutit simplement à un gain constant d'enthalpie libre

$$\Delta g = \frac{\mu_0}{2} H_c^2 (T) \quad (1.12)$$

Ce résultat est très paradoxal : il semble que l'enthalpie libre de l'échantillon serait plus basse si l'on maximisait le nombre d'interfaces où le champ magnétique peut pénétrer sur une distance  $\lambda_L$ . La tension de surface entre la phase normale et la phase supraconductrice serait donc négative.

L'équation 1.5 impose cependant que le champ magnétique soit modulé sur une distance caractéristique  $\lambda_L$ . On peut alors envisager un *état mixte* constitué de petites zones métalliques au sein du supraconducteur, autour desquelles le champ magnétique pénètre sur une distance  $\lambda_L$ . Ces nouvelles interfaces diminuent fortement l'enthalpie libre.

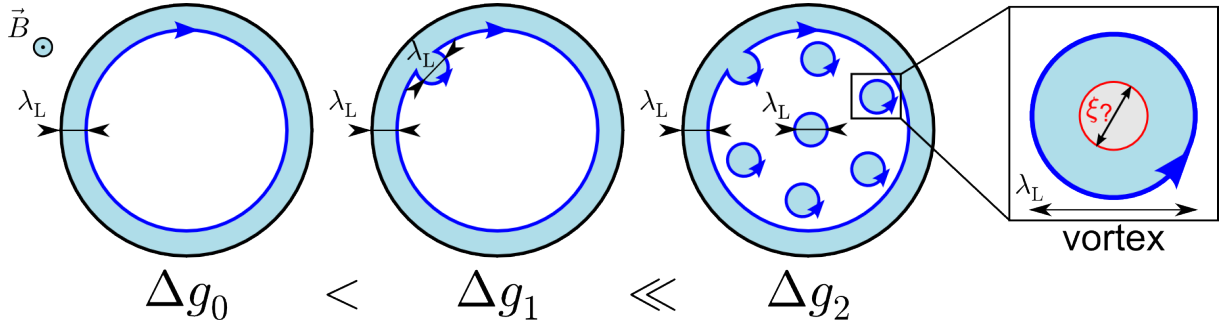


FIGURE 1.3 – (De gauche à droite) Tension de surface négative : le gain d'enthalpie libre augmente quand le champ magnétique (bleu clair) pénètre sous forme de vortex de taille  $\lambda_L$  dans la phase supraconductrice. Il ne devrait pas y avoir de limite au nombre de vortex. L'introduction de la longueur de cohérence  $\xi$  résout ce paradoxe : l'enthalpie libre gagnée par pénétration des vortex, se fait au prix d'un petit volume dans l'état normal : le cœur de vortex de taille  $\xi$ .

Comme l'illustre la Fig. 1.3, l'interface entre l'état supraconducteur et l'état métallique est alors instable et devrait présenter une multitude de modulations laissant pénétrer le champ magnétique sur une distance  $\lambda_L$ . L'illustration est limitée à deux dimensions. En trois dimensions, par conservation du flux magnétique, la zone où pénètre le champ magnétique constitue un tube entouré de supercourants, que l'on appelle un *vortex*.

Une question se pose alors : quelle est le diamètre de la phase normale au centre du vortex ? L'état normal impliquant un surcoût d'enthalpie libre, cette zone devrait être réduite à un diamètre nul. À haut champ, la phase supraconductrice contiendrait alors une grande densité de vortex, ce qui conduirait à un champ magnétique quasiment uniforme et égal à  $\mu_0 H$  dans tout le volume du supraconducteur. L'intégralité du volume resterait supraconducteur, et l'enthalpie libre serait alors simplement celle calculée précédemment pour la surface :  $\delta g = \frac{\mu_0}{2} H_c^2 (T)$ . L'enthalpie libre serait donc indépendante de l'excitation magnétique extérieure  $H$ , et la phase supraconductrice serait stable pour toute valeur de  $H$ ... en sérieuse contradiction avec l'expérience.

Ce raisonnement par l'absurde montre la nécessité d'une deuxième longueur fondamentale. L'approche de Ginzburg et Landau montre justement que les variations spatiales du paramètre d'ordre sont régies par la *longueur de cohérence*  $\xi$ . Le gain d'enthalpie libre s'établit donc seulement sur cette distance  $\xi$ . On observe alors deux comportements parmi les supraconducteurs. Si  $\xi \ll \lambda_L$  le gain d'enthalpie libre est favorable à la création d'interface normal-supraconducteur. La tension de surface est donc négative, et des vortex pénètrent dans le supraconducteur. Leur nombre est fixé par l'équilibre entre le gain d'enthalpie magnétique et le surcoût induit par leur cœur normal. Ces supraconducteurs sont dits de *type II*. Au contraire si  $\xi \gg \lambda_L$ , les interfaces sont toujours défavorables comparées au massif (bulk) du supraconducteur. La tension de surface est donc positive et il n'y a pas de vortex. Un calcul exact montre que la frontière entre les deux types de supraconducteurs est

$$\xi = \sqrt{2} \lambda_L \quad (1.13)$$

si  $\xi$  est supérieure à cette valeur, le supraconducteur est de type I, sinon il est de type II.

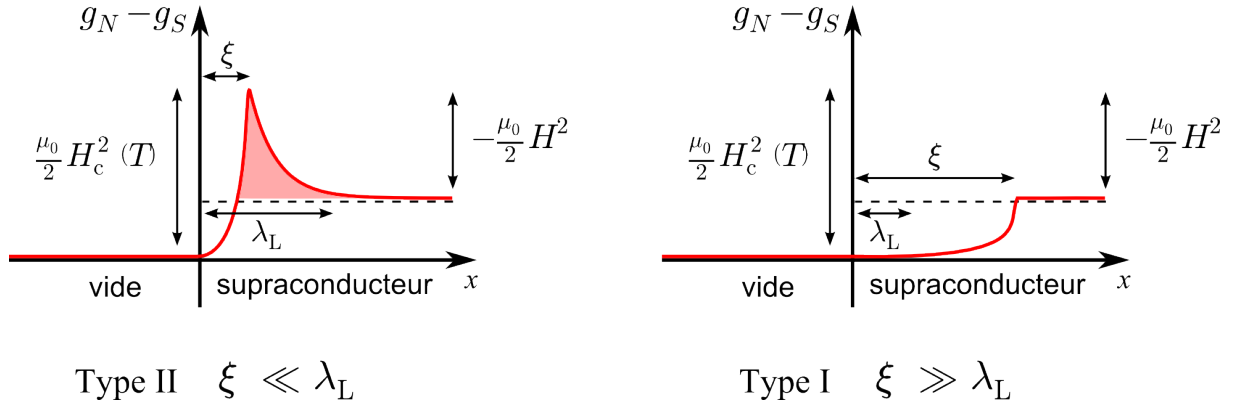


FIGURE 1.4 – Le gain d’enthalpie libre de la phase supraconductrice s’établit sur une distance  $\xi$ . (À gauche) Si  $\xi \ll \lambda_L$ , le gain d’enthalpie libre est plus grand à l’interface (zone rose clair). La tension de surface est négative, le supraconducteur est de type II. (À droite) Au contraire, si  $\xi \gg \lambda_L$ , les interfaces font perdre de l’enthalpie libre. La tension de surface est positive, le supraconducteur est de type I.

### Premier et second champs critiques

Considérons un contour  $C$  entourant un vortex, et suffisamment éloigné du cœur pour que le supercourant soit nul. D’après l’équation 1.9

$$\hbar \vec{\nabla} \phi - q \vec{A} = \vec{0} \quad (1.14)$$

La circulation sur le contour conduit alors à

$$\hbar \Delta \phi = \oint_C \hbar \vec{\nabla} \phi = q \iint \text{rot}(\vec{A}) \cdot d\vec{S} = \iint \vec{B} \cdot d\vec{S} \quad (1.15)$$

la variation de phase sur un tour est donc proportionnelle au flux du champ magnétique contenu dans le vortex. Mais le paramètre d’ordre  $\psi = \sqrt{\rho_s} e^{i\phi}$  ne peut pas être multivalué, seuls des multiples de  $2\pi$  sont donc permis. Le flux magnétique d’un vortex est donc quantifié

$$\iint \vec{B} \cdot d\vec{S} = \frac{h}{q} n \quad (1.16)$$

où  $n$  est un nombre entier positif. Par convention, la quantité  $\frac{h}{q}$  est appelée quantum de flux et notée  $\phi_0$ , elle vaut

$$\phi_0 = \frac{h}{2e} \approx 2.07 \times 10^{-15} \text{ Wb} \quad (1.17)$$

Le flux d’un vortex est au minimum de  $\phi_0$  et son diamètre est d’environ  $2\lambda_L$ . Pour que des vortex puissent pénétrer dans le supraconducteur, l’ordre de grandeur de l’excitation magnétique minimale est donc

$$H_{c1} \approx \frac{\phi_0}{\pi \lambda_L^2} \quad (1.18)$$

ce champ est appelé le *premier champ critique*.

Il existe un *second champ critique*, qui est le champ au-delà duquel la supraconductivité disparaît. Lorsque la densité de vortex est telle que les cœurs se touchent, l’intégralité du volume est repassée dans la phase normale : l’état supraconducteur disparaît. En effet le cœur de chaque vortex possède la même enthalpie libre que la phase normale sur un diamètre caractéristique  $2\xi$ . L’ordre de grandeur du second champ critique est ainsi défini par

$$H_{c2} \approx \frac{\phi_0}{\pi \xi^2} \quad (1.19)$$

La mesure de  $H_{c1}$  et de  $H_{c2}$  donne donc accès à la valeur absolue de  $\lambda$  et de  $\xi$ . Nous verrons que les expressions exactes de ces deux champs critiques sont un peu plus complexes pour un cristal anisotrope uniaxe, mais qu’elles conservent les dépendances évoquées ci-dessus.

### 1.1.2 Mécanisme BCS

La théorie de Ginzburg-Landau permet une analyse poussée des propriétés supraconductrices. Mais elle reste phénoménologique et ne propose pas d'explication microscopique de la supraconductivité. Le premier mécanisme microscopique a été apporté par la théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer (BCS) en 1957, ce qui leur valut le prix Nobel de physique en 1972.

Un des ingrédients essentiels de cette théorie est l'instabilité de la surface de Fermi vis-à-vis de la formation de paires d'électrons. Ces *paires de Cooper*, constituées de deux électrons de spins et d'impulsions opposées, apparaissent sous l'effet d'une interaction attractive.

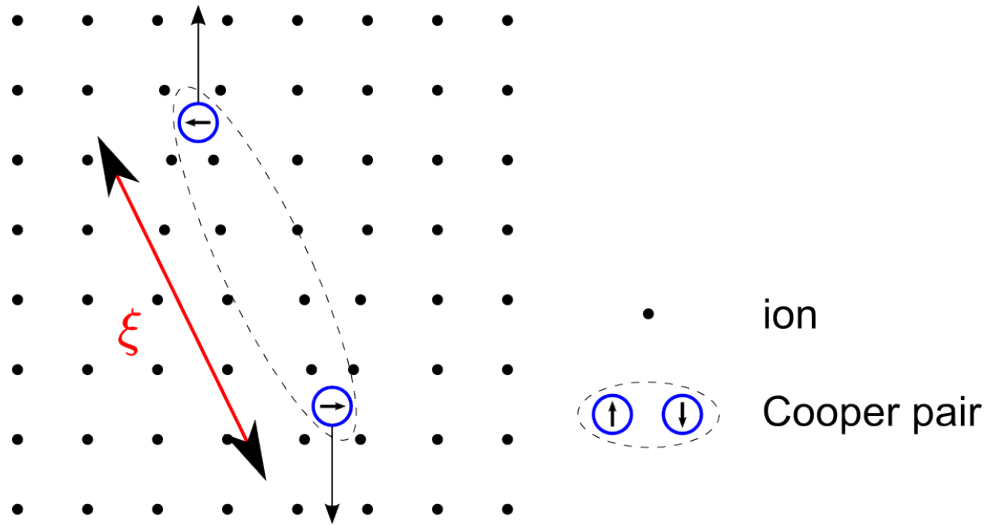


FIGURE 1.5 – Représentation schématique d'une paire de Cooper. Deux électrons de spins et d'impulsion opposés ressentent une interaction attractive en déplaçant les ions du réseau cristallin. La taille caractéristique d'une paire est la longueur de cohérence  $\xi$ .

En temps normal, l'interaction entre deux électrons est répulsive, à cause de l'interaction coulombienne entre les charges négatives. Mais dans un solide, l'interaction coulombienne est écrantée par la présence des autres électrons, et elle est aussi renormalisée par la présence d'autres excitations, comme les phonons. Dans certaines conditions, cela peut conduire à rendre l'interaction entre deux électrons globalement attractive.

La théorie BCS montre que l'existence d'une interaction attractive aussi faible soit-elle, est suffisante pour créer des paires de Cooper. Elle montre aussi que l'interaction entre deux électrons via l'échange d'un phonon, peut justement conduire à une interaction attractive. De façon imagée : un électron fait se déplacer un ion du réseau par interaction coulombienne (un phonon virtuel), puis cet ion peut à son tour attirer un autre électron.

Dans le spectre des excitations électroniques, l'existence d'une énergie de liaison entre deux électrons au niveau de Fermi, se traduit par l'ouverture d'un gap d'amplitude  $2\Delta$  autour du niveau de Fermi. Pour pouvoir exciter un électron individuel, il faut briser une paire de Cooper, et donc fournir au moins l'énergie de liaison. L'amplitude de ce gap supraconducteur est égale à l'énergie de liaison. Par conservation du nombre d'état, des pics de quasi-particules apparaissent de part et d'autre du gap supraconducteur.

Il existe une seconde définition du gap supraconducteur. Bogoliubov a montré que le gap supraconducteur de la théorie BCS, pouvait aussi servir de paramètre d'ordre dans la théorie de Ginzburg-Landau. En revanche, dans cette définition le gap supraconducteur possède une phase et une amplitude.

Cependant, l'existence de paires de Cooper et d'un gap dans les excitations ne suffisent pas à expliquer pourquoi un courant peut circuler sans dissipation dans un supraconducteur<sup>4</sup>.

4. D'ailleurs, dans les composés d-wave la résistivité de l'état supraconducteur peut rester nulle, malgré la présence d'excitations électroniques non gappées.

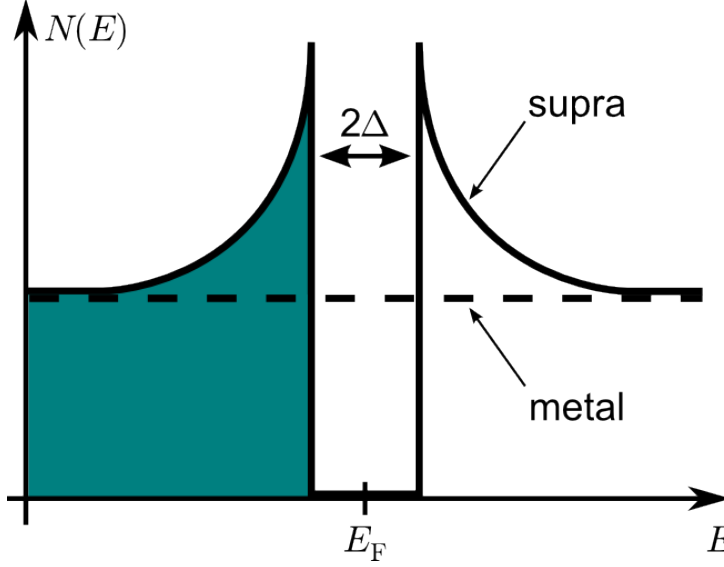


FIGURE 1.6 – Densité d'état  $N(E)$  au voisinage du niveau de Fermi  $E_F$ , en fonction de l'énergie  $E$ , dans un métal (trait pointillé) et dans un supraconducteur (trait plein). Un gap d'amplitude  $2\Delta$  apparaît. La zone verte indique les états occupés.

### Brisure de symétrie de Jauge et résistivité électrique nulle

Les paires de Cooper sont constituées de deux électrons de spins demi-entiers, ce qui en fait des particules de spin total entier. Elles possèdent donc une nature bosonique et ne sont pas soumises au principe de Pauli. Ce principe stipule que deux électrons, ou plus généralement deux fermions, ne peuvent se trouver simultanément dans le même état quantique. Au contraire, lorsque les paires de Cooper apparaissent, elles forment simultanément un condensat cohérent. Toutes les paires de Cooper constituent alors un état quantique macroscopique, décrit par une seule et même fonction d'onde.

La fonction d'onde est une grandeur complexe, décrite par une phase et une amplitude. Habituellement entre deux points séparés par une distance macroscopique, la différence de phase est aléatoire, car la cohérence quantique est très rapidement détruite. La transition de phase supraconductrice est justement caractérisée par l'apparition d'une phase cohérente dans tout le condensat supraconducteur. Cela correspond à la brisure d'une symétrie continue<sup>5</sup> : la symétrie de jauge  $U(1)$ .

La phase quantique devient alors une grandeur dont la valeur minimise l'énergie libre à l'équilibre thermodynamique. Ceci est fondamental car dans un supraconducteur le transport de charge, est proportionnel au gradient de la phase

$$\vec{J} = \frac{\rho_s e}{2m_e} \left[ \hbar \vec{\nabla} \phi - 2e \vec{A} \right] \quad (1.20)$$

où  $\rho_s$  est la densité d'électrons appariés,  $m_e$  la masse de l'électron, et  $\phi$  la phase locale dans le supraconducteur.

On arrive ainsi au résultat surprenant que l'équilibre thermodynamique, qui est nécessairement sans dissipation, peut être caractérisé par l'existence de courants permanents. Ainsi, en présence d'un champ magnétique pas trop élevé, l'existence d'un déphasage et d'un courant permanent d'écrantage représente certes une certaine énergie cinétique, mais celle-ci reste inférieure au surcoût énergétique qu'induirait la pénétration du champ magnétique dans le supraconducteur.

5. D'après le théorème de Goldstone, la brisure d'une symétrie continue devrait conduire à l'apparition d'excitations électroniques non gappées dans le supraconducteur : les modes de Goldstone. Par exemple, les phonons acoustiques peuvent être considérés comme les modes de Goldstone liés à la brisure de la symétrie continue de translation spatiale dans un solide. Mais Anderson montra que, dans un supraconducteur, l'interaction coulombienne à longue portée renormalisait l'énergie de ces excitations non gappées si bien qu'elles apparaissent à la fréquence plasma. Ce mécanisme est similaire à celui du Boson de Higgs ! Une intéressante discussion peut être trouvée dans [126], celle-ci est de plus étayée par des résultats expérimentaux sur  $2H-NbSe_2$ .



## Couplage faible

Dans la théorie BCS, plus forte est l'attraction entre électrons dans les paires de Cooper, plus grand sera le gap supraconducteur et plus haute sera la température critique.

Dans l'approximation la plus simple, l'interaction  $V$  entre électrons est supposée :

- soit nulle
- soit constante si l'énergie des électrons impliqués est comprise dans une bande de largeur  $\hbar\omega_D$  autour du niveau de Fermi.

Cette approximation néglige toute anisotropie de l'interaction dans l'espace réciproque. En revanche l'essence de cette approximation est que l'échange d'énergie entre les électrons, via un phonon, est limité par l'énergie maximale des phonons :  $\hbar\omega_D$ . Le gap supraconducteur est alors isotrope et son expression en seconde quantification est

$$\Delta = V \sum_{\vec{k}}^{|e(\vec{k}) - E_F| < \hbar\omega_D} \langle c_{\vec{k},\uparrow} c_{-\vec{k},\downarrow} \rangle \quad (1.21)$$

où  $c_{\vec{k},\uparrow}$  est l'opérateur annihilation pour un électron de spin  $\uparrow$  et de vecteur d'onde  $\vec{k}$ . À température nulle, l'amplitude du gap supraconducteur est alors reliée à la densité d'états électroniques au niveau de Fermi  $N(E_F)$ , à l'échelle d'énergie caractéristique des phonons  $\hbar\omega_D = k_B T_D$  où  $T_D$  est la température de Debye, et à l'interaction  $V$ . La théorie BCS est dite en couplage faible car le produit du couplage électron-phonon-électron et de la densité d'états est supposé faible  $VN(E_F) \ll 1$ . Elle prédit que

$$\Delta(T = 0 \text{ K}) = 2\hbar\omega_D e^{-\frac{1}{VN(E_F)}} \quad (1.22)$$

La théorie BCS prédit aussi la dépendance en température du gap supraconducteur, en bon accord avec l'expérience. Elle est donnée implicitement par l'équation suivante [144, p. 332], qu'il est possible de résoudre numériquement

$$1 = VN(E_F) \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} d\varepsilon \frac{\tanh\left(\frac{1}{2k_B T} \sqrt{\varepsilon^2 + |\Delta|^2}\right)}{2\sqrt{\varepsilon^2 + |\Delta|^2}} \quad (1.23)$$

Le gap a été supposé isotrope, mais la théorie se généralise à une interaction anisotrope  $V(q)$  et un gap supraconducteur anisotrope  $\Delta(q)$ .

Enfin, la théorie BCS prédit aussi la température critique  $T_C$  en dessous de laquelle apparaît la phase supraconductrice.

$$k_B T_C = \frac{2}{\pi} e^{\gamma} \hbar\omega_D e^{-\frac{1}{VN(E_F)}} \approx 1.13 \hbar\omega_D e^{-\frac{1}{VN(E_F)}} \quad (1.24)$$

où  $\gamma \approx 0.577$  est la constante d'Euler. Sur cette formule, il apparaît que la température critique est proportionnelle à l'énergie caractéristique de la « colle » d'une paire de Cooper : l'énergie  $\hbar\omega_D$  des phonons. Mais cette température critique est atténuée exponentiellement pour de faibles constantes de couplage électron-phonon.

Ceci conduit à une relation caractéristique entre la température critique  $T_C$ , et la valeur du gap supraconducteur à température nulle  $\Delta(T = 0 \text{ K})$

$$\Delta(T = 0 \text{ K}) \approx 1.76 k_B T_C \quad (1.25)$$

Cette relation et la dépendance en température du gap supraconducteur sont bien vérifiées dans certains métaux tel que le tantale ou le niobium [150, p. 367].

La théorie BCS montre aussi que la taille caractéristique des paires de Cooper est  $\xi$  la *longueur de cohérence*. Elle permet de la relier aux paramètres microscopiques

$$\xi = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta(T = 0 \text{ K})} \quad (1.26)$$

où  $v_F$  est la vitesse des électrons au niveau de Fermi.

La théorie BCS a permis de reproduire les dépendances des paramètres de la supraconductivité, en fonction du champ magnétique et de la température, en bon accord avec l'expérience. La supraconductivité semblait donc parfaitement comprise. Un rassemblement des travaux de nombreux spécialistes du domaine fût édité en 1969 (Parks, Superconductivity), l'auteur commence son introduction en espérant que cet ouvrage ne serait pas : « *le dernier clou sur le cercueil de la supraconductivité* ». L'histoire lui a donné raison.

### 1.1.3 Au delà de la théorie BCS en couplage faible

Avec les découvertes successives de nouveaux matériaux supraconducteurs, l'expérience montra qu'un certain nombre d'entre eux dévient de la théorie BCS en couplage faible. Le premier exemple est les composés à fort couplage électron-phonon. Ils présentent un gap supraconducteur relativement grand, mais sans que la température critique ait augmenté dans les mêmes proportions

$$\Delta(T = 0 \text{ K}) > 1.76 k_B T_C \quad (1.27)$$

Par exemple, dans le plomb le préfacteur numérique est proche de 2.1. Ces composés peuvent être décrits dans le cadre de la théorie BCS en couplage fort. Mais d'autres composés présentent des propriétés incompatibles avec la théorie BCS.

En 1986, Berdnoz et Müller découvrent les cuprates supraconducteurs à haute température critique, qui leur valut le prix Nobel de physique dès 1987. Les propriétés supraconductrices de ces composés ne purent être expliquées dans le cadre de la théorie BCS. D'autres composés à haute température critique comme les supraconducteurs à base de Fer, mais aussi certains composés à basse température critique comme les fermions lourds, présentent des écarts notables à la théorie BCS.

Dans la théorie BCS décrite ci-dessus, le gap était supposé isotrope. De façon plus générale, si la symétrie U(1) est la seule brisée par l'état supraconducteur, le gap supraconducteur est alors au moins aussi symétrique que le cristal sous-jacent. Dans ce cas on parle d'un gap de symétrie s, ou s-wave.

#### Multi-gap et gap anisotrope

Le gap supraconducteur peut présenter des valeurs différentes sur différents feuillet de la surface de Fermi, on parle alors de systèmes à deux gaps, ou *multigaps*. Le gap peut aussi être anisotrope sur un ou plusieurs feuillet de la surface de Fermi. Dans les deux cas, ces gaps restent des gaps s-wave, qui brisent seulement la symétrie U(1).

Par manque d'un terme consensuel dans la littérature, nous avons l'habitude de regrouper ces deux types de gaps sous l'appellation « supraconductivité exotique ».

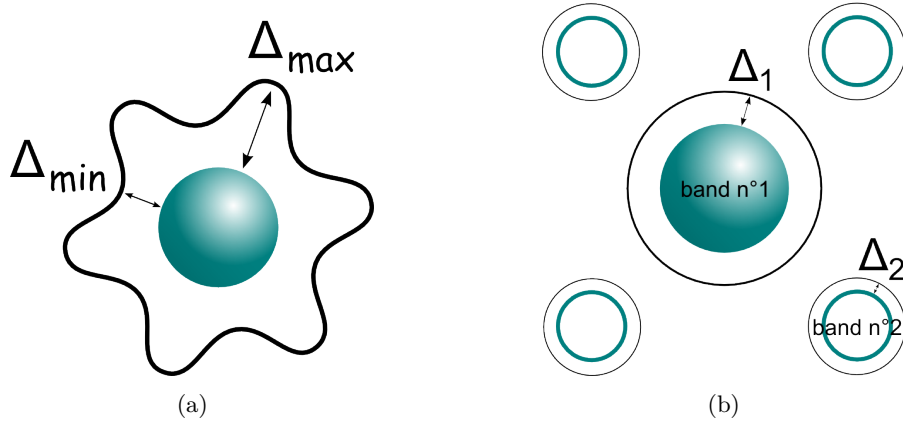


FIGURE 1.7 – (a) Topologie d'un gap supraconducteur s-wave anisotrope : l'amplitude du gap varie entre deux valeurs extrêmes autour de la surface de Fermi (en vert). (b) Système multi-gap s-wave : le gap supraconducteur présente une amplitude différente sur chacun des feuillet de la surface de Fermi.

Ces composés restent relativement rares, car le couplage entre les électrons des différentes bandes, conduit en général à homogénéiser le gap supraconducteur. Pour que ces effets exotiques puissent subsister le critère suivant doit être satisfait [33]

$$\frac{\hbar}{\tau} \ll \sqrt{\langle \Delta \rangle \delta \Delta} \quad (1.28)$$

où  $\delta E = \hbar/\tau$  est l'élargissement énergétique intrinsèque des états électroniques au niveau de Fermi,  $\tau$  est le temps moyen entre deux collisions,  $\langle \Delta \rangle$  et  $\delta \Delta$  sont respectivement la valeur moyenne et la variation du gap supraconducteur sur la surface de Fermi.

MgB<sub>2</sub> est un des exemples les plus connus dans lequel il est possible d'observer le comportement caractéristique de deux gaps. Dans ce composé les bandes situées au niveau de Fermi ont des symétries très différentes, ce qui conduit à un très faible couplage inter-bandes. On observe alors deux gaps d'amplitudes différentes sur chacune des bandes, mais ces deux gaps sont chacun isotropes.

Dans les supraconducteurs à base de fer, le modèle qui est actuellement envisagé est celui du gap de symétrie  $s^\pm$ . Il s'agirait aussi de deux gaps s-wave mais avec des signes opposés sur chacun des feuillets de la surface Fermi.

Les gaps s-wave présentent une variété de topologie, mais reste au moins aussi symétrique que le cristal sous-jacent. D'autres topologies sont cependant possibles.

### Supraconductivité non-conventionnelle

La *supraconductivité non-conventionnelle* correspond à un état supraconducteur qui brise la symétrie de jauge U(1) et une ou plusieurs symétries supplémentaires. Par exemple dans les cuprates, le gap supraconducteur est de symétrie d, ou *d-wave* en anglais. Il possède une valeur nulle en certaines zones de la surface de Fermi, que l'on appelle *nœuds*. Le signe du gap supraconducteur est alterné entre chacun des lobes séparés par les nœuds, cf. Fig. 1.8, ce qui brise la symétrie sous-jacente du cristal. Ces nœuds conduisent à des excitations électroniques de basses énergies, non gappées.

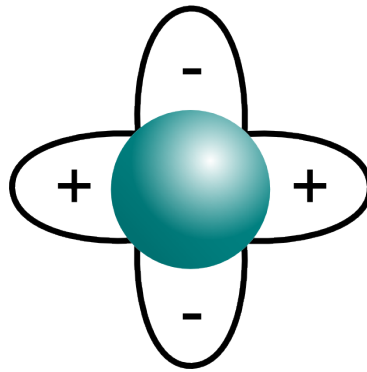


FIGURE 1.8 – Topologie d'un gap supraconducteur de symétrie d. Autour de la surface de Fermi (en vert) des lobes de signes alternativement positifs et négatifs sont séparés par des nœuds, où le gap supraconducteur s'annule.

#### 1.1.4 Point Critique Quantique

Derrière cette grande variété de gaps supraconducteurs se pose la question du mécanisme à l'origine de la supraconductivité. Nous avons évoqué le fait qu'une interaction attractive infinitésimale était suffisante, quelle qu'en soit sa nature. La théorie BCS décrit une interaction via les phonons. Ceci limite alors l'ordre de grandeur de la température critique à  $\hbar\omega_D$ , renormalisée par le couplage électron-phonon et la densité d'états. Ceci limite la température critique à quelques dizaines de Kelvin dans les composés réels.

Dans les supraconducteurs à haute température critique d'autres mécanismes sont envisagés. Le débat reste ouvert sur la nature de l'interaction entre électrons. Elle pourrait être liée non plus aux phonons mais à des fluctuations magnétiques. Ces supraconducteurs présentent en effet un diagramme de phase générique où la supraconductivité apparaît à proximité d'un ordre magnétique (et peut être aussi d'un ordre de charge [138]).

Par exemple, Le Tacon *et al.* [66] ont récemment mis en évidence la persistance d'excitations magnétiques dans les cuprates supraconducteurs, même dans la zone du diagramme de phase où l'état fondamental n'est plus magnétique.

Dans ces diagrammes de phase, la notion de *point critique quantique* est évoquée pour expliquer la présence de ces fluctuations. Un point critique quantique correspond à un changement d'état fondamental

à température nulle, en fonction d'un paramètre qui n'est pas la température [154], en particulier un tel point peut apparaître lorsqu'une ligne de transition de phase du second ordre atteint la température nulle. Les dépendances en température directement au-dessus du point critique quantique sont caractérisées par l'existence d'importantes fluctuations. La question se pose donc de savoir si ces fluctuations pourraient jouer un rôle dans les propriétés supraconductrices.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés au cas où la transition du second ordre a lieu vers une phase onde de densité de charge, donc de type non magnétique. Les ondes de densité de charge et la supraconductivité conventionnelle sont deux états collectifs électroniques très différents, pourtant ils sont tous les deux liés à une instabilité de la surface de Fermi et au couplage électron-phonon. De nombreux composés présentant une onde de densité de charge sont aussi supraconducteurs. La question se pose alors de savoir si les deux phénomènes sont en compétition ou au contraire collaborent.

## 1.2 Onde de Densité de Charge

Cette partie est issue des articles et livres suivants [2, 18, 39, 147, 77, 78, 101, 127]. Dans un solide

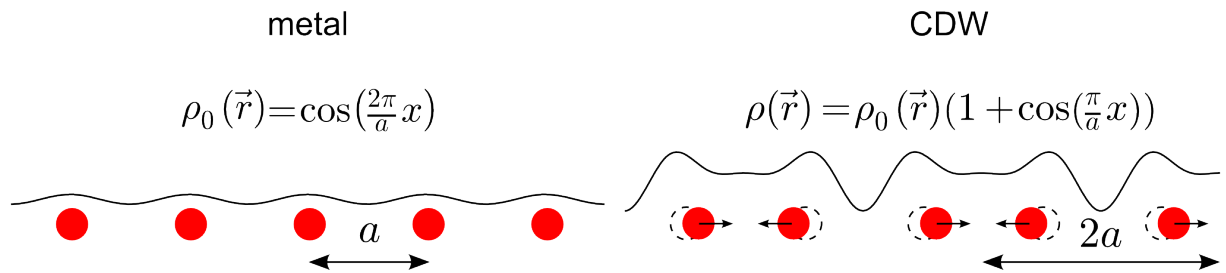


FIGURE 1.9 – Représentation schématique d'une chaîne d'atomes (disques rouges). (À gauche) État de Bloch, phase métallique : la densité électronique (ligne noire) conserve une légère trace de la périodicité sous-jacente du cristal. (À droite) Phase onde de densité de charge (CDW) : la densité électronique est modulée avec une période plus grande que celle du cristal initial (cercles en pointillés), et la chaîne d'atomes est distordue périodiquement (PLD).

cristallin, les noyaux des atomes sont disposés selon une structure périodique, et les électrons se répartissent entre tous ces noyaux avec une certaine densité spatiale  $\rho_0(\vec{r})$ . En première approximation, il y a deux types d'électrons dans le cristal.

- Les électrons de cœur sont chacun localisés autour d'un noyau en particulier. La répartition de leur densité reflète la structure périodique du cristal.
- Les électrons de valence sont délocalisés sur l'ensemble du cristal, ils n'appartiennent à aucun atome en propre. Leur densité est donc répartie de façon plus uniforme dans le cristal, mais elle conserve tout de même la périodicité de la structure cristalline sous-jacente : c'est un état de Bloch.

Dans les deux cas, la densité électronique  $\rho_0(\vec{r})$  présente donc la même symétrie que la structure cristalline initiale.

Dans ce contexte, une onde de densité de charge, en anglais Charge Density Wave (CDW), correspond à une modulation supplémentaire de la densité électronique, avec une périodicité plus grande que celle du réseau initial (Fig. 1.9)

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) (1 + \alpha(\vec{r})) \quad (1.29)$$

où  $\alpha(\vec{r})$  est une fonction périodique. Par exemple, pour une modulation sinusoïdale de vecteur d'onde  $\vec{q}$ , i.e. de période spatiale  $\lambda = 2\pi/|\vec{q}|$ , et de déphasage  $\phi$

$$\alpha(\vec{r}) = \rho_1 \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} + \phi) \quad (1.30)$$

Sous l'effet du potentiel statique créé par cette modulation, les noyaux vont se déplacer légèrement et induire une distorsion périodique du réseau (en anglais periodic lattice distortion, PLD) de même période spatiale  $\lambda$ . Inversement, si le réseau de noyau était distordu périodiquement, la densité électronique d'électron s'adapterait à ce nouveau potentiel en formant une CDW.

Certains auteurs définissent la CDW à partir de la modulation de la densité électronique seulement [147]. La modulation des électrons de valence peut être détectée par microscopie tunnel à balayage

(STM). Mais expérimentalement, une CDW est toujours accompagnée d'une PLD. Il est ainsi possible soit de mesurer le déplacement des noyaux, par diffraction élastique des neutrons, soit de mesurer le déplacement des électrons de cœur, qui suivent le mouvement des noyaux, par diffraction élastique des rayons X.

### 1.2.1 Considérations générales de stabilité thermodynamique

Nous venons de voir ce qu'était une phase CDW, examinons maintenant dans quelles conditions thermodynamiques générales cette phase peut être stable.

À température nulle, pression nulle et nombre d'électrons constant, la phase thermodynamiquement stable est celle de plus petite énergie : l'état fondamental (*groundstate*). Ajoutons un thermostat à température  $T$ , la phase thermodynamique est maintenant celle dont l'énergie libre  $F = U - TS$  est la plus petite. Enfin si le cristal est à la fois en contact avec un thermostat à température  $T$  et un pressostat de pression  $P$ , la phase thermodynamiquement stable est alors celle qui minimise l'enthalpie libre  $G = U + PV - TS$ .

Les électrons sont plus ordonnés dans la phase CDW que dans la phase métallique, une symétrie a été brisée. L'entropie des électrons est donc plus faible dans la phase CDW. Simultanément, le réseau atomique acquiert aussi une nouvelle modulation : le mode de phonon, correspondant à la même distorsion que la PLD, devient une déformation statique. L'entropie des phonons est donc plus faible dans la phase CDW. Cela explique que la phase CDW apparaît à basse température, tandis qu'à haute température, le terme entropique  $TS$  favorise la phase métallique dont l'entropie est plus grande.

Concernant l'effet de la pression : dans la phase CDW, les atomes se sont déplacés périodiquement, ce qui globalement n'a aucun effet sur le volume du cristal. La phase CDW n'est donc ni favorisée ni désavantagée par le terme  $PV$ . En revanche, la pression tend à diminuer le volume du solide, à rapprocher les atomes, et donc à raidir les constantes de forces entre ces atomes. Cela explique que la phase CDW se retrouve plutôt à basse pression : à haute pression, la formation d'une PLD, dans un réseau très dur, représente un surcoût d'énergie élastique défavorable.

Enfin, non seulement une distorsion périodique du réseau représente un surcoût d'énergie élastique, mais rapprocher les électrons représente aussi un surcoût d'énergie coulombienne. La phase CDW n'est donc pas toujours l'état fondamental d'un cristal.

Dans les sections suivantes, je vais présenter quelques mécanismes qui expliquent pourquoi la CDW peut être la phase de plus basse énergie. Je commence par décrire la théorie de Peierls-Fröhlich, en évoquant le concept de nesting, puis j'aborderai ensuite les théories de couplage fort.

### 1.2.2 Mécanisme de Peierls-Fröhlich

Considérons une chaîne unidimensionnelle d'atomes régulièrement espacés d'une distance  $a$ , avec un électron par atome. La dispersion des états électroniques contient une bande électronique demi-remplie avec un gap en  $\frac{\pi}{a}$  et un comportement métallique (Fig. 1.10, gauche)

Considérons une légère déformation périodique du réseau comme sur la partie droite de la Fig. 1.10. Une superstructure de périodicité  $2a$  apparaît, ce qui conduit à l'ouverture d'un gap en  $\frac{\pi}{2a}$ . La bande électronique est alors pleine et le matériau devient isolant.

Mais plus important : l'ouverture du gap a abaissé l'énergie des électrons proches de  $\frac{\pi}{2a}$ , comme indiqué par les hachures rouges. Ce gain est contrebalancé par le surcoût d'énergie élastique dû à la PLD. L'équilibre entre les deux conduit à la formation de la CDW/PLD. Dans la théorie de Peierls-Fröhlich, ce gain est directement lié à la susceptibilité électronique nue  $\chi_0(\vec{q})$

$$\delta E_{\text{elec}} \propto -\chi_0(\vec{q}) = -\frac{1}{L} \sum_{\vec{k}} \frac{f_{\vec{k}+\vec{q}} - f_{\vec{k}}}{\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}} < 0 \quad (1.31)$$

ici,  $\varepsilon_{\vec{k}}$  représente l'énergie de la bande électronique,  $f_{\vec{k}}$  représente le facteur de Fermi-Dirac  $f(\varepsilon_{\vec{k}})$  et  $L$  est la longueur de la chaîne atomique, et l'élément de matrice entre les deux états de Bloch  $|k\rangle$  et  $|k+q\rangle$  est généralement pris constant égal à 1 [52].

Il est relativement clair sur la Fig. 1.10 que le plus grand gain d'énergie est obtenu si le gap s'ouvre exactement au niveau de Fermi<sup>6</sup>. L'expression de  $\chi_0(\vec{q})$  traduit effectivement que le gain d'énergie est

6. À toute autre énergie, la diminution de l'énergie des niveaux sous le gap est compensée par la hausse des niveaux au-dessus du gap.

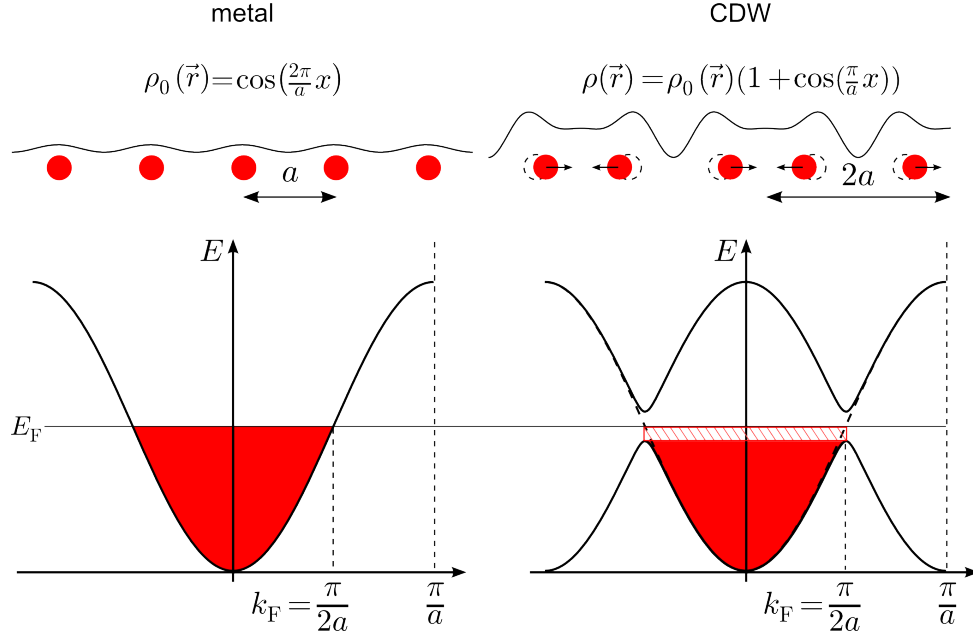


FIGURE 1.10 – Dispersion des états électroniques d’une chaîne d’atomes 1D au demi-remplissage. À gauche, dans la phase métallique, le bord de zone de Brillouin est en  $\pi/a$  et la norme du vecteur d’onde de Fermi  $k_F$  est égale à  $\pi/2a$ . À droite, dans la phase CDW, la nouvelle périodicité du réseau est  $2a$ . En conséquence le bord de zone est maintenant en  $\pi/2a$  et un gap s’ouvre à cet endroit. Ceci abaisse l’énergie des états électroniques occupés (hachures rouges).

maximal en couplant des états dont l’occupation est différente ( $f_{\vec{k}+\vec{q}} - f_{\vec{k}} \neq 0$ ), mais dont les énergies ne sont pas trop éloignées ( $\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}} \approx 0$ ), ce qui est exactement le cas des états situés juste en dessous et juste au-dessus du niveau de Fermi. La périodicité de la CDW est ainsi naturellement fixée par deux fois le vecteur d’onde de la surface de Fermi  $2k_F$ .

### « Nesting »

Si deux parties de la surface de Fermi, séparées par un vecteur  $\vec{q}$ , peuvent s’emboîter l’une dans l’autre (en anglais, *nesting*), cela provoque un pic de la susceptibilité électronique nue, qui conduit à la formation d’une CDW à ce même vecteur d’onde  $\vec{q}$ . Cette apparition s’accompagne de l’ouverture d’un gap sur les parties concernées de la surface de Fermi. Dans les composés 1D, la surface de Fermi est réduite à deux points, conduisant à un nesting parfait et un comportement isolant. Dans les composés 2D ou 3D, le nesting peut aussi créer un pic de susceptibilité électronique nue, s’il existe de larges faces plates et parallèles sur la surface de Fermi. En revanche les parties non impliquées dans la CDW, continuent à assurer un comportement métallique.

### Phonons mous

Dans le mécanisme de Peierls-Fröhlich, ce gain d’énergie électronique lié à une déformation du réseau, conduit à diminuer l’énergie des phonons de vecteur d’onde  $q = 2k_F = \frac{\pi}{a}$ . Ceci se manifeste par un creux dans la dispersion des phonons, appelé *anomalie de Kohn*. Si cette anomalie se creuse jusqu’à atteindre une énergie/fréquence nulle, le phonon se fige et la distorsion du réseau correspondante devient statique : la PLD/CDW apparaît. Ce phénomène est appelé *phonon mou*.

### 1.2.3 Description microscopique

Dans cette section je présente les bases de la théorie microscopique des ondes de densité de charge, d’après Chan et Heine [18], Errea *et al.* [28] et Rousseau *et al.* [103]. À partir de l’hamiltonien général pour une assemblée d’ions et d’électrons, les *approximations adiabatique* et *harmonique* sont introduites.

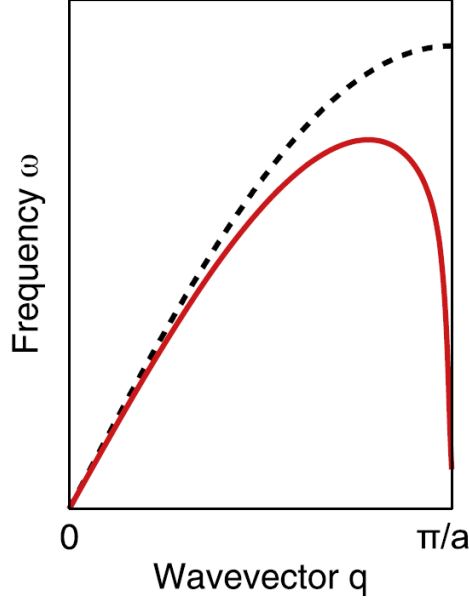


FIGURE 1.11 – Dispersion du phonon acoustique longitudinal : dans la phase normale (ligne pointillée noire) et à la transition CDW (ligne rouge). Le mode de phonon à  $q = 2k_F = \frac{\pi}{a}$  est à énergie/fréquence nulle,  $E = \hbar\omega = 0$ , à la transition CDW. La distorsion du réseau correspondant à ce phonon devient alors une déformation statique : la PLD/CDW apparaît. D'après [101].

Dans un second temps j'aborde les notions de *couplage électron-phonon faible et fort*. Enfin je présente le phénomène d'anharmonicité.

### Approximation adiabatique

Considérons l'hamiltonien pour une assemblée d'ions positifs et d'électrons, qui interagissent via l'interaction coulombienne :

$$H = \underbrace{T_i + U_{ii}}_{H_i} + \underbrace{U_{ei} + T_e + U_{ee}}_{H_e} \quad (1.32)$$

Il contient les termes d'énergie cinétique des électrons et des ions

$$T_e = \sum_j -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}_j}^2 \quad T_i = \sum_j -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}_j}^2 \quad (1.33)$$

les termes de répulsion électron-électron et ion-ion

$$U_{ee} = \frac{1}{2} \sum_j \sum_{j'} \frac{e^2}{\|\vec{r}_j - \vec{r}_{j'}\|} \quad U_{ii} = \frac{1}{2} \sum_j \sum_{j'} \frac{(Ze)^2}{\|\vec{R}_j - \vec{R}_{j'}\|} \quad (1.34)$$

et l'interaction attractive électron-ion

$$U_{ei} = - \sum_j \sum_{j'} \frac{e^2 Z}{\|\vec{r}_j - \vec{R}_{j'}\|} \quad (1.35)$$

où  $Z$  est le numéro atomique des ions et  $M$  est leur masse. Pour des raisons de clarté, la position des électrons est notée  $\vec{r}_j$  et celle des ions est notée  $\vec{R}_j$ .

Dans le hamiltonien général  $H$ , en l'absence du terme de couplage  $U_{ei}$ , les parties électroniques et ioniques seraient indépendantes :  $H_e$  ne dépendrait que de  $\vec{r}_j$  et  $H_i$  ne dépendrait que de  $\vec{R}_j$ . Les hamiltoniens  $H_e$  et  $H_i$  pourraient donc commuter, et en conséquence il existerait une base de vecteurs propres communes aux deux opérateurs. Par exemple, notons d'une part  $\phi(\vec{r})$  et  $E_\phi$  les vecteurs propres et valeurs propres de l'opérateur  $H_e$ , et d'autre part  $X(\vec{R})$  et  $E_X$  les vecteurs propres et valeurs propres de l'opérateur  $H_i$ . L'hamiltonien général

$$H = H_i + H_e \quad (1.36)$$

aurait alors pour vecteurs propres

$$\psi(\vec{R}, \vec{r}) = X(\vec{R}) \cdot \phi(\vec{r}) \quad (1.37)$$

et pour valeur propres

$$E_{tot} = E_X + E_\phi \quad (1.38)$$

Le système des électrons et des ions est ainsi totalement découplés... mais à priori instable étant donné qu'il ne reste que les interactions coulombiennes répulsives. L'introduction du terme de couplage  $U_{ei}$ , permet à l'interaction effective entre ions de devenir attractive pour certaines distances : une liaison chimique a été créée, et c'est ce qui permet de stabiliser le système pour former un solide.

Dans un solide, les ions peuvent collectivement se déplacer autour d'une certaine position d'équilibre (phonons), tandis que les électrons se répartissent soit autour d'un ion (électrons de cœur) soit autour de plusieurs ions (électrons de valence). Le mouvement des ions est régi par l'interaction effective incluant l'interaction électron-ion. Mais on peut montrer que cette interaction ne modifie pas l'occupation des états électroniques en retour. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer, ou *approximation adiabatique*, qui simplifie grandement le problème.

En effet le terme de couplage  $U_{ei}$  contient à la fois  $\vec{r}_j$  et  $\vec{R}_j$ , et ne commute donc ni avec  $T_i$  ni avec  $T_e$ . Ainsi  $H_e$  et  $H_i$  ne commutent plus. La description exacte du système devrait donc faire intervenir des états  $\psi(\vec{R}, \vec{r})$  mélangeant intrinsèquement les électrons et les ions. L'approximation de Born-Oppenheimer permet de séparer ces deux contributions.

Considérons deux atomes reliés par une liaison de valence, puis un léger déplacement des atomes qui étire ou contracte cette liaison. Le théorème adiabatique montre que si cette perturbation dépendant du temps est suffisamment lente, alors, certes la valeur de l'énergie des niveaux électroniques va changer, mais l'occupation électronique de ces niveaux sera constante au cours du temps. Or, la masse  $m$  des électrons est justement beaucoup plus faible que la masse  $M$  des ions ( $\frac{M}{m_e} \approx 1800 \times A$ ), les électrons ont donc un temps caractéristique d'évolution beaucoup plus court que celui des ions.

Transposée aux solides, cette approximation signifie que lorsque les positions  $\vec{R}$  des ions varient, les énergies et les fonctions d'onde des états électroniques s'adaptent aux nouvelles positions ioniques  $\vec{R}$ , mais sans que l'occupation de ces niveaux électroniques change au cours du processus.

On peut alors commencer la résolution en traitant indépendamment la partie électronique. Pour rappeler que les niveaux électroniques dépendent de  $\vec{R}$  on les note  $\phi_{\vec{R}}(\vec{r})$ . Les vecteurs propres  $\phi_{\vec{R}}(\vec{r})$  de l'hamiltonien électronique sont ensuite obtenus, en considérant que les ions sont à des positions  $\vec{R}$  fixes.

$$H_e(\vec{R})\phi_{\vec{R}}(\vec{r}) = E_\phi(\vec{R})\phi_{\vec{R}}(\vec{r}) \quad (1.39)$$

Ce problème est celui du calcul de la structure électronique, malgré l'approximation adiabatique, cela reste un problème à N corps. Il existe de nombreuses techniques pour approcher la solution : par exemple la méthode des liaisons fortes, ou plus récemment les méthodes *ab initio* comme la théorie de la fonctionnelle de la densité (en anglais Density Functionnal Theory, DFT).

Après avoir calculé  $\phi_{\vec{R}}(\vec{r})$  et  $E(\vec{R})$ , nous pouvons aborder la dynamique des ions via l'hamiltonien général. En l'absence de couplage les solutions étaient de la forme  $\psi(\vec{R}, \vec{r}) = X(\vec{R}) \cdot \phi(\vec{r})$ . Dans l'approximation adiabatique, la partie électronique continue à être décrite par  $\phi_{\vec{R}}(\vec{r})$ , tandis que la partie ionique dépend seulement de la position des ions, on cherche donc des solutions de la forme  $X(\vec{R}) \cdot \phi_{\vec{R}}(\vec{r})$ , soit

$$\begin{aligned} H \left( X(\vec{R})\phi_{\vec{R}}(\vec{r}) \right) &= H_e \left( X(\vec{R})\phi_{\vec{R}}(\vec{r}) \right) + U_{ii}(\vec{R}) \left( X(\vec{R})\phi_{\vec{R}}(\vec{r}) \right) + T_i \left( X(\vec{R})\phi_{\vec{R}}(\vec{r}) \right) \\ &= E_{tot} \left( X(\vec{R})\phi_{\vec{R}}(\vec{r}) \right) \end{aligned}$$

Examinons successivement les trois termes de l'hamiltonien ci-dessus. Premièrement,  $X(\vec{R})$  commute avec  $H_e$ , et  $\phi_{\vec{R}}(\vec{r})$  est vecteur propre de  $H_e$ , donc  $X(\vec{R}) \cdot \phi_{\vec{R}}(\vec{r})$  est aussi vecteur propre de  $H_e$ .

$$H_e \left( X(\vec{R})\phi_{\vec{R}}(\vec{r}) \right) = X(\vec{R})H_e\phi_{\vec{R}}(\vec{r}) = E_\phi(\vec{R}) X(\vec{R})\phi_{\vec{R}}(\vec{r}) \quad (1.40)$$

D'autre part le facteur  $\phi_{\vec{R}}(\vec{r})$  commute avec le nombre  $U_{ii}(\vec{R})$

$$U_{ii}(\vec{R}) \left( X(\vec{R})\phi_{\vec{R}}(\vec{r}) \right) = \phi_{\vec{R}}(\vec{r}) U_{ii}(\vec{R}) X(\vec{R}) \quad (1.41)$$



Seul le troisième terme pose problème : l'opérateur cinétique des ions  $T_i$

$$\begin{aligned} T_i \left( X(\vec{R}) \phi_{\vec{R}}(\vec{r}) \right) &= -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_j \vec{\nabla}_{\vec{R}_j}^2 \left( X(\vec{R}) \phi_{\vec{R}}(\vec{r}) \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_j \left( \phi \frac{\partial^2 X}{\partial \vec{R}_j^2} + X \frac{\partial^2 \phi}{\partial \vec{R}_j^2} + 2 \frac{\partial X}{\partial \vec{R}_j} \frac{\partial \phi}{\partial \vec{R}_j} \right) \end{aligned}$$

Dans l'approximation adiabatique les états électroniques ne sont pas modifiés en retour, on néglige donc les deux derniers termes, ceux qui contiennent des dérivées de  $\phi_{\vec{R}}$ , et on aboutit à

$$H X(\vec{R}) \phi_{\vec{R}}(\vec{r}) = \phi_{\vec{R}}(\vec{r}) (E(\vec{R}) + U_{ii}(\vec{R}) + T_i) X(\vec{R}) \quad (1.42)$$

Dans cette équation, le problème se résume seulement à la dynamique des ions. Pour alléger les notations on peut omettre la partie électronique et écrire

$$H X(\vec{R}) = (T + U) X(\vec{R}) \quad (1.43)$$

où  $U = E(\vec{R}) + U_{ii}(\vec{R})$  est l'interaction effective ion-ion incluant l'interaction électron-ion  $E(\vec{R})$ . Le mouvement des ions a ainsi été découplé du détail du mouvement des électrons. La partie  $U_{ii}(\vec{R})$  est répulsive, tandis que la partie  $E(\vec{R})$  peut être attractive ou répulsive. Par exemple, si l'on se restreint à deux ions, un modèle typique du potentiel  $U$  est le potentiel de Lennard-Jones.

Il reste à déterminer comment les ions se comportent dans ce potentiel, afin d'aboutir aux phonons.

## Phonons

Dans le cristal, la position des ions peut être repérée par rapport à leur position d'équilibre dans le réseau direct.

$$\vec{R}_j = \vec{R}_j^0 + \vec{u}_j \quad (1.44)$$

où  $\vec{u}_j$  est l'écart de l'ion à sa position d'équilibre  $\vec{R}_j^0$ . Cependant les phonons correspondent à une modulation spatiale des déplacements  $\vec{u}_j$  de chaque atome. C'est pourquoi, il est plus pratique de travailler avec l'amplitude de la modulation spatiale de vecteur d'onde  $\vec{q}$  : *i.e.* la transformée de Fourier spatiale  $\tilde{u}_{\vec{q}}$  des déplacements  $\vec{u}_j$

$$u_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j^0} \tilde{u}_{\vec{q}} \quad (1.45)$$

où  $N$  est le nombre d'atomes du cristal. En imposant des conditions aux limites périodiques (Born-Von Karman) seules  $N$  valeurs de  $\vec{q}$  sont permises, et les descriptions sont donc équivalentes.

L'énergie totale du système des ions est décrite par le potentiel effectif  $U$  qui dépend des  $N$  déplacements des  $N$  atomes. Il s'agit de nouveau d'un problème à  $N$  corps.

La structure du cristal étant stable, l'amplitude du mouvement des ions est normalement faible. Il est donc naturel d'effectuer un développement limité de l'énergie  $U$  au voisinage des positions d'équilibre des ions.

$$U = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{U_n}{n!} \quad (1.46)$$

où  $U_n$  est la somme de toutes les dérivées  $n$ -ième partielles de  $U$ , multipliées par les  $n$  déplacements impliqués dans chaque dérivée partielle. Ce développement est donc très lourd, et le temps de calcul devient rapidement prohibitif : par exemple, celui du terme d'ordre 4 est le carré de celui du terme d'ordre 2. Nous verrons que cela pose un défi pour les calculs *ab initio* avec les ordinateurs actuels. D'où la nécessité de l'*approximation harmonique*.

## Approximation harmonique

Dans le développement de l'énergie potentielle  $U$ , il n'y a pas de terme d'ordre 1 car les  $\vec{R}_j^0$  sont des positions d'équilibre. Si l'on s'arrête au second ordre du développement c'est l'*approximation harmo-*

nique<sup>7</sup>.

$$U = E(\vec{R}) + U_{ii}(\vec{R}) \approx E(\vec{R}_0) + U_{ii}(\vec{R}_0) + \frac{1}{2} \sum_{j,j'} \vec{u}_j \cdot \left[ \frac{\partial^2 (E + U_{ii})}{\partial \vec{R}_j \partial \vec{R}_{j'}} \right]_{\vec{R}_j^0, \vec{R}_{j'}^0} \cdot \vec{u}_{j'} \quad (1.47)$$

L'hamiltonien qui décrit le mouvement des ions est alors celui d'une chaîne d'oscillateurs harmoniques couplés. La quantité  $\left[ \frac{\partial^2 (E + U_{ii})}{\partial \vec{R}_j \partial \vec{R}_{j'}} \right]_{\vec{R}_j^0, \vec{R}_{j'}^0}$  est la matrice des constantes de force. Sa transformée de Fourier est la *matrice dynamique*, dont la diagonalisation fournit les énergies et les vecteurs propres des modes de phonons.

Sous les deux approximations adiabatique et harmonique, l'hamiltonien est harmonique. L'énergie des phonons est donc parfaitement définie : ils ont un temps de vie infini, il n'y a ni collision phonon-phonon ni collision électron-phonon. En effet, les électrons agissent certes comme une correction à la constante de force entre les atomes (via  $E(\vec{R})$ ), mais ils ne peuvent ni créer ni absorber des phonons. Ces deux systèmes sont découplés énergétiquement, d'où le nom d'*approximation adiabatique*.

### Couplage électron-phonon faible

Pour observer un couplage entre les électrons et les phonons, les termes que l'on avait négligés dans l'approximation adiabatique doivent être réintroduits. Dans la théorie de couplage faible, le terme perturbatif suivant est introduit [144, 18, 101]

$$H_{e-ph} = \sum_{\vec{k}, \vec{q}, \vec{G}} a_{\vec{k}+\vec{q}+\vec{G}}^\dagger a_{\vec{k}} \left( b_{-\vec{q}}^\dagger + b_{\vec{q}} \right) \eta(\vec{k}, \vec{k} + \vec{q} + \vec{G}) \quad (1.48)$$

où  $a_{\vec{k}}^\dagger$  et  $a_{\vec{k}}$  sont les opérateurs création et annihilation d'un état électronique de vecteur d'onde  $\vec{k}$ ,  $b_{\vec{q}}^\dagger$  et  $b_{\vec{q}}$  sont les opérateurs création et annihilation d'un phonon de vecteur d'onde  $\vec{q}$ , et  $\vec{G}$  est un vecteur du réseau réciproque.

Cette formule est relativement simple à interpréter. Elle traduit l'interaction d'un électron avec un phonon en respectant la conservation de l'impulsion : un électron dans l'état initial  $|\vec{k}\rangle$  peut être diffusé dans l'état  $|\vec{k} + \vec{q}\rangle$  (à un vecteur  $\vec{G}$  du réseau réciproque près), soit en absorbant un phonon de vecteur d'onde  $\vec{q}$ , soit en émettant un phonon de vecteur d'onde  $-\vec{q}$ .

La force du couplage électron-phonon  $\eta(\vec{k}, \vec{k} + \vec{q})$  peut être assez simplement estimée. En première approximation, elle est reliée à la différence de vitesse électronique entre l'état initial  $|\vec{k}\rangle$  et l'état final  $|\vec{k} + \vec{q}\rangle$ , cf. [127]

$$\eta(\vec{k}, \vec{k} + \vec{q}) \propto \left| \vec{v}_{\vec{k}} - \vec{v}_{\vec{k}+\vec{q}} \right| \quad (1.49)$$

les états les plus couplés sont donc ceux avec des vitesses élevées et opposées.

### Critère de stabilité

Dans le modèle adiabatique, harmonique et en couplage faible, Chan et Heine dérivent la renormalisation de l'énergie des phonons (phonon mou) en incluant les effets de l'interaction coulombienne  $\bar{U}_{\vec{q}}$  et de l'interaction d'échange  $\bar{V}_{\vec{q}}$  en champ moyen

$$\tilde{\omega}_{\vec{q}}^2 = \omega_{\vec{q}}^2 \left( 1 - \frac{4\eta_{\vec{q}}^2}{\hbar\omega_{\vec{q}} (1 + \chi_0(\vec{q}) (2\bar{U}_{\vec{q}} - \bar{V}_{\vec{q}}))} \right) \quad (1.50)$$

En considérant que la PLD apparaît lorsque l'énergie  $\tilde{\omega}_{\vec{q}}$  d'un phonon devient nulle, ils en dérivent un critère d'existence de la CDW/PLD

$$\frac{4\eta_{\vec{q}}^2}{\hbar\omega_{\vec{q}}} - 2\bar{U}_{\vec{q}} + \bar{V}_{\vec{q}} \geq \frac{1}{\chi_0(\vec{q})} \quad (1.51)$$

7. Pour simplifier un peu, le développement limité est présenté ici dans l'espace réel pour les  $N$  déplacements  $\vec{u}_j$ . Ce développement peut être fait de façon équivalente dans l'espace réciproque. Les petits paramètres sont alors les  $N$  amplitudes  $\vec{u}_{\vec{q}}$ , i.e. l'amplitude de la modulation spatiale des déplacements des ions avec un vecteur d'onde  $\vec{q}$ . C'est ce développement dans l'espace réciproque qui est utilisé dans les calculs *ab initio*.

où  $\chi_0(\vec{q})$  est la susceptibilité électronique nue, et  $\eta_{\vec{q}}$  représente le couplage électron-phonon entre deux états électroniques  $|\vec{k}\rangle$  et  $|\vec{k} + \vec{q}\rangle$  reliés par un phonon de vecteur d'onde  $\vec{q}$ . Les grandeurs  $\bar{U}_{\vec{q}}$ ,  $\bar{V}_{\vec{q}}$  et  $\eta_{\vec{q}}$  sont ici des grandeurs moyennées sur tous les états électroniques.

Dans les composés 1D où le nesting est fort, la CDW/PLD apparaît car la susceptibilité électronique nue diverge à basse température [147]. Dans d'autres composés où le nesting est considéré comme faible, tel 2H-NbSe<sub>2</sub>, la CDW/PLD apparaît plutôt à cause d'un fort couplage électron-phonon pour certains vecteurs d'onde  $\vec{q}$  [127, 132].

Dans les composés 1D, la température de transition effective est généralement très réduite devant la température prédite par la théorie de champ-moyen, à cause des fluctuations<sup>8</sup>. La CDW n'apparaît que lorsque les fluctuations deviennent 2D ou 3D.

Nous verrons que dans les TMD, la CDW est bidimensionnelle, pourtant la température de transition est généralement réduite par rapport à la valeur  $T_{\text{CDW}} = \frac{\Delta}{1.76k_B}$  de la théorie champ moyen en couplage faible. Comme pour la supraconductivité, ceci peut être expliqué par une théorie de couplage fort [77].

### Couplage électron-phonon fort

Pour décrire les ondes de densité de charge en couplage électron-phonon fort un modèle phénoménologique de type Ginzburg-Landau a été développé par McMillan [77]. En couplage fort, la longueur de cohérence  $\xi$  de la CDW est relativement courte. En conséquence, au lieu d'observer dans le spectre de phonons une anomalie de Kohn très fine autour du vecteur  $\vec{q}$  de la CDW, on observe plutôt un amollissement pour une vaste gamme de vecteurs d'onde, de largeur  $1/\xi$ . Un grand nombre de modes phonons étant impliqué, leur contribution à l'entropie est prédominante et dirige la transition. Ceci permet d'expliquer la réduction de la température de transition par rapport à  $T_{\text{CDW}} = \frac{\Delta}{1.76k_B}$ .

Si le couplage électron-phonon est modérément fort, un mode de phonon mou apparaît : la renormalisation de l'énergie des phonons conduit à une valeur négative du carré de l'énergie du phonon, et le réseau devient instable. De façon plus générale, l'instabilité du système couplé que forme les électrons et les phonons, est appelé instabilité de Migdal [39].

Varma *et al.* [127] ont montré par une théorie microscopique que l'instabilité de Migdal pouvait conduire à une CDW. Ils montrent que la dépendance en impulsion transférée du couplage électron-phonon conduit à un mode de phonon mou autour d'un certain vecteur d'onde  $\vec{q}$ . Une CDW de vecteur d'onde  $\vec{q}$  apparaît lorsque ce mode mou atteint une énergie nulle. Les conditions de nesting sont donc dominées par la dépendance dans l'espace réciproque du couplage électron-phonon.

D'autre part ils montrent que ce couplage électron-phonon fort induit un couplage phonon-phonon, une anharmonicité, qui augmente l'énergie du mode mou. La transition CDW a donc lieu à une température plus basse qu'en couplage faible, ce qui explique que  $T_{\text{CDW}} < \frac{\Delta}{1.76k_B}$ .

La description de Varma *et al.* correspond à un couplage modérément fort. Si le couplage électron-phonon est encore plus fort, un ordre à courte portée peut apparaître à haute température, tandis que l'ordre à longue portée, *i.e.* la CDW, n'apparaît qu'à beaucoup plus basse température.

Aubry *et al.* [2] ont développé un modèle de ce type. Dans leur théorie, le couplage électron-phonon est suffisamment fort pour que l'état fondamental soit constitué de paires de polarons, appelés bipolarons. Un polaron est un électron dont la masse de bande est très fortement renormalisée par un large nuage de phonons fortement couplés à l'électron : de façon imagée c'est un électron se déplaçant de concert avec une déformation du réseau. Dans l'état fondamental bipolaronique il y a déjà une déformation du réseau à courte portée, et la CDW émerge alors par une transition de type ordre-désordre.

Récemment, Gor'kov [39] a développé une théorie qui étudie l'interaction d'un ion avec les électrons de conduction pour un couplage électron-phonon fort. Il montre que ce couplage induit un potentiel en double puits vis à vis du déplacement de l'ion autour de sa position d'équilibre dans le cristal. De nouveau la transition CDW se produit en deux étapes : en dessous d'une certaine température, le déplacement des ions se restreint à une des deux valeurs du double puits, l'ordre est local. La CDW émerge ensuite à plus basse température lorsque les déplacements des ions s'ordonnent entre eux, via une transition de type ordre-désordre. Le mouvement des ions entre ces deux positions peut être décrit par un modèle de pseudo-spin 1/2.

8. Autrement dit, la phase métallique étant moins ordonnée que la phase CDW, le terme entropique  $-TS$  de l'énergie libre favorise la phase métallique lorsque la température est non nulle. La température de transition est donc réduite. Cet effet entropique augmente à basse dimension et explique l'absence de transition de phase à 1D lorsque les interactions sont à courte portée. En couplage faible, il s'agit seulement de l'entropie des électrons, mais en couplage fort l'entropie des phonons, *i.e.* du déplacement des ions, peut aussi jouer un rôle prépondérant [85, 127].

Dans le modèle de Gor'kov, le phonon mou associé à la CDW n'atteint pas zéro à la transition, contrairement au modèle en couplage faible de Peierls-Fröhlich, ou celui en couplage modérément fort de Varma *et al.* Dans ce dernier cas, Varma *et al.* ont montré que la dépendance en température du mode mou est liée au couplage électron-phonon fort qui induit une anharmonicité, *i.e.* un couplage phonon-phonon.

### Anharmonicité

Dans la théorie de couplage faible, la dépendance en température de l'énergie du mode de phonon mou intervient seulement via le couplage aux électrons. L'amollissement se fait donc d'après le facteur de Fermi-Dirac, *i.e.* à l'échelle de  $T_F$ , qui est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à la température de transition  $T_{CDW}$ .

Or, dans certains composés tels les dichalcogénures, les phonons mous associés à la transition CDW, dépendent fortement de la température à l'échelle de quelques centaines de kelvin, et non de  $T_F$ . Varma *et al.* conclut donc qu'il est nécessaire d'invoquer la contribution de la seconde cause de dépendance en température des phonons : le couplage phonon-phonon via l'anharmonicité du réseau [28, 127].

Nous avons vu précédemment que l'approximation harmonique conduisait à un potentiel effectif

$$U \approx E(\vec{R}_0) + U_{ii}(\vec{R}_0) + \frac{1}{2} \sum_{j,j'} \vec{u}_j \cdot \left[ \frac{\partial^2 (E + U_{ii})}{\partial \vec{R}_j \partial \vec{R}_{j'}} \right]_{\vec{R}_j^0, \vec{R}_{j'}^0} \cdot \vec{u}_{j'} \quad (1.52)$$

Pour de grands déplacements  $\vec{u}_j$ , cette approximation n'est plus valable, et le développement de l'énergie doit être poussé aux ordres supérieurs.

Pour le hamiltonien harmonique, les phonons étaient les états propres du système, *i.e.* des états stationnaires avec un temps de vie infini. En introduisant les termes anharmoniques, les phonons ne sont plus les bons états propres. Partant d'un hypothétique état initial à un phonon, celui-ci s'hybriderait avec les autres états au cours du temps, et le phonon se décomposerait ainsi spontanément dans d'autres modes de phonons. Pour garder la description en terme de phonons on introduit alors un temps de vie fini, correspondant à l'élargissement de l'énergie du phonon.

C'est pourquoi l'anharmonicité est synonyme de couplage phonon-phonon. Une analogie classique peut en être faite. Considérons une chaîne de masses reliées par des ressorts. Pour de petites amplitudes, l'énergie potentielle est harmonique, la force de rappel est linéaire et les équations du mouvement sont aussi linéaires. On peut alors appliquer le théorème de superposition : que la chaîne compte un, deux ou N paquets d'ondes, ceux-ci vont simplement s'additionner dans des équations linéaires, donc se croiser sans interagir.

En revanche, supposons que, lors d'un croisement, l'addition des amplitudes des deux paquets d'onde induit un déplacement suffisamment grand pour que la force de rappel devienne non linéaire. L'énergie potentielle associée est donc anharmonique, mais surtout les équations du mouvement ne sont plus linéaires. En conséquence le théorème de superposition ne s'applique plus : les deux paquets d'onde vont sortir modifiés de ce croisement, une interaction entre les deux aura ainsi eu lieu.

Finalement, de même que les effets N corps entre électrons peuvent renormaliser fortement la structure électronique, les effets à N corps entre phonons peuvent renormaliser le spectre des phonons. C'est un effet bien connu en spectroscopie Raman, qui conduit normalement à une augmentation de l'énergie des phonons lorsque la température augmente.

### Anharmonicité et double puits

Un cas plus problématique peut se présenter : l'énergie potentielle peut avoir un profil en double puits du type

$$E(x) = -Ax^2 + Bx^4 \quad (1.53)$$

où A et B sont positifs. Dans ce cas le terme harmonique du développement perturbatif est négatif. Classiquement, un léger déplacement des atomes devrait abaisser l'énergie du système, et l'on s'attend donc à une structure instable.

Mais, quantiquement, si les termes anharmoniques sont suffisamment forts et que les atomes sont suffisamment légers, le double puits n'est pas assez profond et le niveau fondamental  $E_0$  peut se situer au-dessus de ce double puits. La structure conserve donc sa stabilité et l'approximation harmonique est particulièrement mal adaptée.

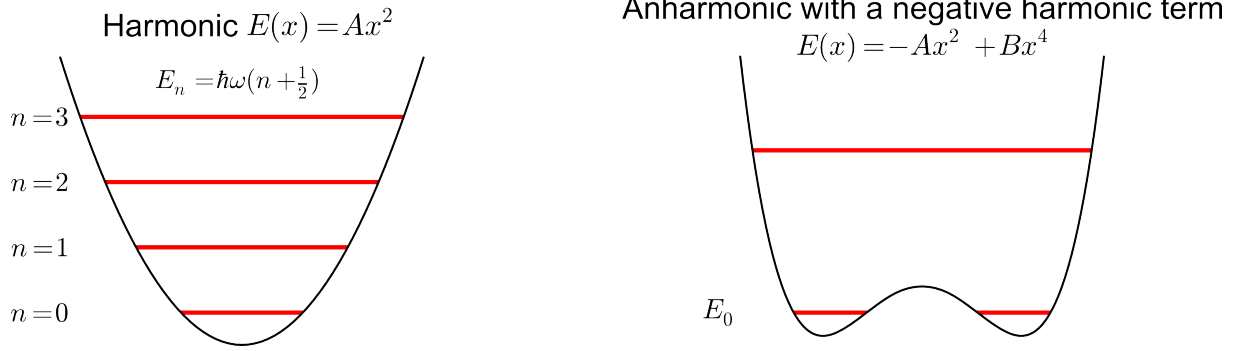


FIGURE 1.12 – (À gauche) Niveau d'énergie dans un puits de potentiel harmonique. (À droite) Pour un puits de potentiel anharmonique, avec un terme harmonique négatif, on s'attend classiquement à une structure instable à basse température. Quantiquement, cette instabilité a aussi lieu si la particule est suffisamment lourde.

#### Anharmonicity with a negative harmonic term

$$E(x) = -Ax^2 + Bx^4$$

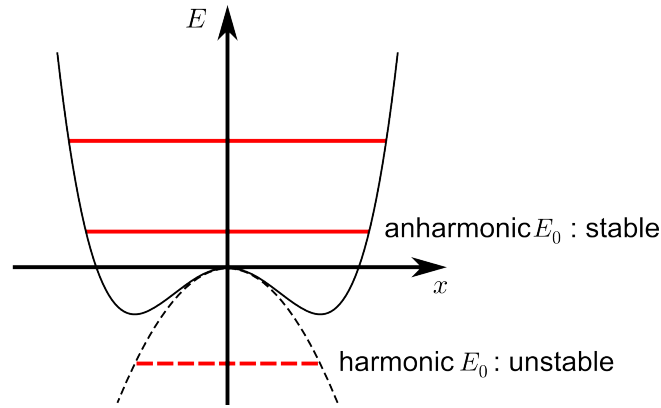


FIGURE 1.13 – Pour un puits de potentiel anharmonique, avec un terme harmonique négatif, si la particule est suffisamment légère l'énergie du niveau fondamental peut se situer « au-dessus » du double puits.

Ce phénomène a été observé dans le calcium par Errea *et al.* [28]. Le terme harmonique pour un certain mode de phonon apparaît négatif dans leur calcul *ab initio*, prédisant une structure instable. Mais en calculant les termes anharmoniques d'ordre 3 et 4 (dont le temps de calcul est à priori le carré de celui du terme harmonique) ils ont montré que ceci stabilisait la structure. Mais ceci a été rendu possible uniquement grâce à la structure particulièrement simple de cette phase du calcium : cubique simple avec un atome par maille.

#### 1.2.4 Conclusion

Dans le modèle adiabatique, harmonique et en couplage faible, le solide est décrit par un hamiltonien de Fröhlich

$$H = \sum_{\vec{k}} \varepsilon(\vec{k}) a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}} + \sum_{\vec{q}} \hbar\omega(\vec{q}) \left( b_{\vec{q}}^\dagger b_{\vec{q}} + \frac{1}{2} \right) + \sum_{\vec{k}, \vec{q}, \vec{G}} a_{\vec{k}+\vec{q}+\vec{G}}^\dagger a_{\vec{k}} \left( b_{-\vec{q}}^\dagger + b_{\vec{q}} \right) \eta(\vec{k}, \vec{k} + \vec{q} + \vec{G}) \quad (1.54)$$

où  $a_{\vec{k}}^\dagger$  et  $a_{\vec{k}}$  sont les opérateurs création et annihilation d'un état électronique de vecteur d'onde  $\vec{k}$ ,  $b_{\vec{q}}^\dagger$  et  $b_{\vec{q}}$  sont les opérateurs création et annihilation d'un phonon de vecteur d'onde  $\vec{q}$ , et  $\vec{G}$  est un vecteur du réseau réciproque.

Dans les calculs *ab initio*, la procédure de résolution usuelle [103] consiste à :

1. déterminer la structure des bandes électroniques  $\varepsilon(\vec{k})$

2. puis la dispersion des phonons  $\hbar\omega(\vec{q})$
3. et enfin à calculer le terme de couplage électron-phonon

Selon la force du couplage électron-phonon, plusieurs mécanismes peuvent expliquer l'apparition d'une CDW. En couplage faible,

- la théorie de Peierls-Fröhlich invoque le couplage entre les électrons et le déplacement des ions du réseau. Le moteur de la transition est une divergence de la partie réelle de la susceptibilité électronique due aux propriétés d'emboîtement de la surface de Fermi (nesting).
- la théorie de Rice et Scott [99] est fondée sur la divergence de la susceptibilité électronique, dominée par le nesting des *points-selles*. La grande densité d'états au niveau des points-selles, compense le fait qu'ils sont situés sous le niveau de Fermi.

En couplage fort,

- McMillan [77] explique la renormalisation du rapport entre la température de transition CDW et la valeur du gap CDW par une théorie de type Ginzburg-Landau.
- la théorie microscopique de Varma *et al.* [127] montre l'importance des effets d'anharmonicité et de la dépendance en impulsion transférée du couplage électron-phonon
- la théorie de Aubry *et al.* [2] montre comment une onde densité de charge apparaît via une transition ordre-désordre, lorsque le couplage électron-phonon est si fort que l'état fondamental est bipolaronique.
- la théorie développée par Gor'kov [39] décrit comment un couplage électron-phonon fort induit un potentiel en forme de double puits vis à vis du déplacement des ions. La CDW apparaît aussi via une transition ordre-désordre.

Un dernier mécanisme n'a pas été évoqué : la supraconductivité correspond à un condensat de paires de Cooper, une CDW peut quant à elle être vue comme un condensat de paires électron-trou, ou excitons.

En couplage faible, une CDW peut aussi être décrite par une théorie de type BCS [147, 101], avec apparition et condensation simultanées de paires électron-trou à la température de transition CDW.

Dans les semi-métaux et les semi-conducteurs, un autre mécanisme de CDW est proposé : le mécanisme excitonique [101]. La densité d'électron au niveau de Fermi étant faible, l'interaction coulombienne est mal écrantée. Cela peut conduire à la présence d'excitons préformés, grâce à l'interaction attractive entre électrons et trous. La CDW correspond alors à la condensation de Bose-Einstein de ces excitons préformés.

Le mécanisme excitonique est purement électronique, il ne nécessite pas de distorsion du réseau. En revanche dans les mécanismes présentés ci-dessus, la CDW est couplée à une distorsion du réseau. L'énergie du phonon mou associé à la distorsion baisse avec la température. En couplage faible ou modérément fort, l'énergie du phonon mou devient nulle à la transition CDW. En couplage très fort, la transition CDW a lieu avant que l'énergie du phonon mou atteigne zéro. En couplage fort, la dépendance en température du phonon mou est pilotée par des effets anharmoniques, *i.e.* de couplage phonon-phonon.

## 1.3 Les Dichalcogénures $\text{MX}_2$

Dans cette section je commence par une présentation générale de la famille des dichalcogénures. Je me concentre ensuite sur le composé  $2\text{H-NbSe}_2$  qui a été abondamment étudié dans la littérature pour ces propriétés supraconductrices et son onde de densité de charge. Ce composé est la motivation de notre étude sur  $2\text{H-NbS}_2$ , où le soufre a remplacé le sélénium. La littérature sur ce composé est plus rare et je le présenterais brièvement. Enfin je terminerai en présentant un autre système où coexiste onde de densité de charge et supraconductivité : le composé inter-métallique  $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$ .

### 1.3.1 Pourquoi étudier les TMD ?

Les composés lamellaires dichalcogénures de métal de transition (en anglais : layered transition metal dichalcogenides, TMD) ont pour formule générale  $\text{MX}_2$ . Ils contiennent un élément de transition métallique ( $\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}, \text{Ti}, \text{Mo} \dots$ ) et deux éléments de la colonne des chalcogènes ( $\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}, \text{Po}$ ) que l'on restreint à  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ . Ils ont tous en commun un motif : une couche d'éléments de transition  $\text{M}$  est prise en sandwich entre deux couches d'éléments chalcogènes  $\text{X}$ . Ces sandwichs sont faiblement liés entre eux par des liaisons de type Van der Waals. L'élément de transition peut être en coordination soit trigonale prismatique soit octaédrique, et les couches peuvent être empilées de différentes façons. La combinaison de ces deux paramètres produit une grande variété de structure, qu'on appelle les *polytypes*. La Fig. 1.14 donne une illustration de quelques principaux polytypes (1T, 2H, 4Hb : le chiffre correspond

au nombre de couches nécessaires pour définir la maille primitive). Cette structure est très importante, car des polytypes partageant la même formule chimique peuvent avoir des propriétés physiques très différentes.

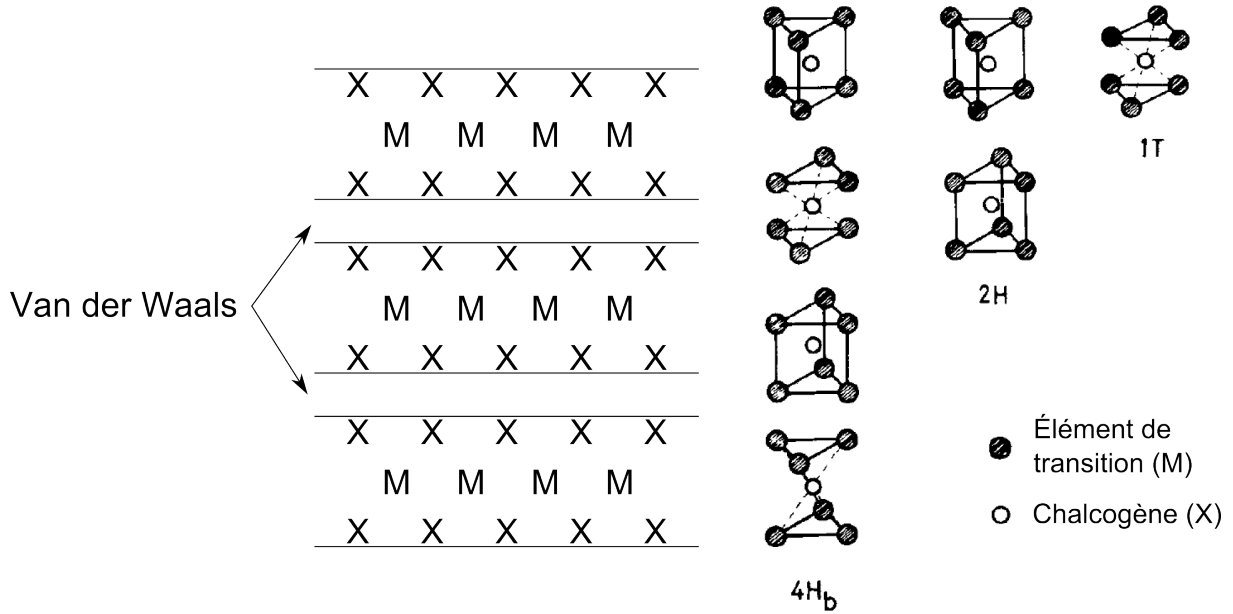


FIGURE 1.14 – À gauche, structure schématique des TMD : les unités  $X-M-X$  sont faiblement liées entre elles par des liaisons Van der Waals. À droite, différentes coordinations de l'élément de transition : octaédrique dans le polytype 1T, trigonal prismatique dans le 2H, alternance des deux dans le 4H. D'après Friend et al [35]

Les TMD sont des composés quasi bidimensionnels avec une anisotropie plutôt élevée. Ils présentent un fort couplage électron-électron ainsi qu'un fort couplage électron-phonon. Cela produit une grande variété d'instabilités électroniques, qui suscite un intérêt continu depuis une quarantaine d'années. En particulier, au début des années 70, ils furent les premiers matériaux non unidimensionnels dans lesquels on observa une onde de densité de charge [137]. De plus, la famille des polytypes 2H présente la coexistence d'une phase supraconductrice avec la CDW, comme dans 2H-TaSe<sub>2</sub>, 2H-TaS<sub>2</sub> et 2H-NbSe<sub>2</sub> [83].

Pendant longtemps on a pensé que les deux phénomènes étaient liés. À priori la présence de l'onde de densité de charge peut avoir deux effets opposés.

- Des modes de phonons mous précurseurs de la CDW ont été détectés [80]. La constante de couplage de la supraconductivité est inversement proportionnelle à la moyenne de l'énergie au carré des phonons. Donc l'amollissement d'un phonon améliore la constante de couplage et augmente  $T_C$ .
- D'un autre côté, l'ouverture du gap CDW supprime une partie de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi, le nombre d'électrons disponibles pour la supraconductivité s'en trouve réduit, ce qui diminue  $T_C$  [6, 34].

Cette problématique est la même que celle de la transition structurale des composés supraconducteurs A15 [6, 107, 137].

Une interprétation des résultats expérimentaux en terme de couplage électron-phonon fort fut proposée par McMillan [77], et poursuivie par d'autres auteurs [85, 127].

Plus récemment, les TMD ont suscité un regain d'intérêt car une phase supraconductrice a été découverte de façon quasi systématique à proximité de la CDW. La supraconductivité a notamment été observée dans la famille des 1T à proximité d'une phase isolant excitonique dans 1T-TiSe<sub>2</sub> dopé au cuivre [81] ou sous pression [65], et à proximité d'une phase isolant de Mott dans 1T-TaS<sub>2</sub> sous pression [112].

Le diagramme de phase des TMD présente ainsi un dôme supraconducteur là où la CDW disparaît, possiblement en un point critique quantique. Ceci rappelle le diagramme de phase de nombreux systèmes à fortes corrélations électroniques tels que les composés organiques supraconducteurs, les supraconducteurs à fermions lourds ou les pnictures.

L'autre facteur qui a fait grandir l'intérêt pour les TMD, sont les récents progrès de certaines tech-



niques expérimentales. Le caractère quasi bidimensionnel, et le clivage rendu aisé par la faiblesse des liaisons Van der Waals, font des TMD des candidats idéaux pour la spectroscopie de photo-émission résolue en angle (en anglais : angle-resolved photo-emission spectroscopy, ARPES) ainsi que pour la spectroscopie/microscopie tunnel à balayage (en anglais : scanning tunnelling spectroscopy/microscopy, STS/STM). La première technique permet de mesurer la dispersion des états électroniques occupés. On peut ainsi observer où apparaissent les gaps CDW et supraconducteur dans l'espace réciproque, bien que la résolution en énergie reste assez limitée. A contrario, la seconde technique permet d'observer les gaps CDW et supraconducteur avec une excellente résolution en énergie. En revanche la résolution dans l'espace réciproque est très limitée et se résume essentiellement à une directionnalité.

Actuellement, il existe deux grandes questions auxquelles de nombreuses études sur les dichalcogénures essayent d'apporter des éléments de réponse. La première porte sur le mécanisme à l'origine de la CDW. Au-delà de la théorie originelle de Peierls, plusieurs théories ont été proposées : nesting caché, couplage fort, condensation d'exciton... Les grandes variations des résultats expérimentaux concordent au moins pour dire que le mécanisme de la CDW n'est sans doute pas unique dans toute la famille des TMD. Au contraire, différentes théories semblent pouvoir s'appliquer chacune à une classe différente de TMD.

La seconde question porte sur l'origine de la présence d'un dôme supraconducteur à proximité d'une instabilité électronique. Contrairement aux autres familles de supraconducteurs où se retrouve ce type de diagramme de phase générique, il n'y a pas de magnétisme dans la famille des TMD. Ceci devrait à priori simplifier le problème et aider à la compréhension dans les autres familles de composés.

Les deux questions sont peut-être liées. Cela fait des TMD un ensemble potentiel de systèmes modèles, d'une part pour le mécanisme de la CDW mais aussi pour la supraconductivité.

### 1.3.2 NbSe<sub>2</sub> : CDW

Un des représentants les plus éminents des TMD est le composé 2H-NbSe<sub>2</sub>. À pression ambiante, en dessous de  $T_{CDW} = 33.5\text{ K}$  [80], il présente une transition du second ordre vers une phase CDW bidimensionnelle incommensurée. Cette CDW coexiste avec la supraconductivité en dessous de  $T_C = 7.1\text{ K}$ . Le vecteur d'onde de la CDW est connu par diffraction élastique des neutrons [80]. Sa norme vaut  $Q_{CDW} \approx 0.688\text{ \AA}^{-1}$ , il est aligné selon la direction  $\Gamma M$  de la première zone de Brillouin, qui est six fois dégénérée.

#### Structure de 2H-NbSe<sub>2</sub>

La maille primitive de 2H-NbSe<sub>2</sub> est présentée Fig. 1.15. Elle contient deux empilements élémentaires de couches Se-Nb-Se. L'atome de Niobium est en coordination trigonale prismatique.

#### Surface de Fermi de 2H-NbSe<sub>2</sub>

Pendant longtemps seule une partie de la surface de Fermi de NbSe<sub>2</sub> était accessible expérimentalement. Les premiers calculs de structure électronique [75, 134] prédisent la présence de feuillets tubulaires au niveau de Fermi, tandis que les mesures d'oscillations de Haas-van Alphen observaient seulement un petit pancake (ellipsoïde très aplati selon  $\vec{c}$ ) [23, 88]. La première étude d'ARPES sur 2H-NbSe<sub>2</sub>, effectuée par Straub *et al.* en 1999 [114], observa pour la première fois la présence de tubes centrés en  $\Gamma$  et en  $K$ , ainsi que la présence de points selles (*saddle-point*) autour de  $0.5\Gamma K$ .

Grâce aux dernières expériences d'ARPES [8, 58] et aux récents calculs *ab initio* [15, 52], il est maintenant bien établi que la surface de Fermi de 2H-NbSe<sub>2</sub> est constituée de cinq feuillets. Ceux-ci sont issus des trois bandes électroniques qui croisent le niveau de Fermi, comme illustré Fig. 1.16.

Autour du point  $\Gamma$ , i.e au centre de la zone de Brillouin, il y a un petit pancake très aplati selon  $\vec{c}^*$ , et de révolution dans le plan  $(a^*, b^*)$ . Il dérive des bandes 4p du sélénium. Deux tubes concentriques, alignés selon  $\vec{c}^*$ , se trouvent aussi autour du point  $\Gamma$ . Enfin, deux tubes concentriques alignés selon  $\vec{c}^*$ , sont situés autour du point  $K$  en bord de zone de Brillouin. Ces quatre feuillets tubulaires dérivent des bandes 4d du Niobium, ils présentent tous une petite déformation selon  $\vec{c}^*$ , mais contribuent très peu au transport suivant l'axe  $\vec{c}^*$ . En effet d'après [52], la contribution du pancake selon  $\vec{c}^*$  est dominante à la fois en terme de densité d'état  $\omega_{p,c^*}^2(\text{pancake}) = 0.77 \times \omega_{p,c^*}^2(\text{totale})$ , et aussi en terme de vitesse de Fermi  $v_{F,c^*}(\text{pancake}) > 5 \times v_{F,c^*}(\text{tubes})$ .

Les deux tubes internes, autour de  $\Gamma$  et de  $K$ , sont issus d'une même bande. Les deux tubes externes sont aussi issus d'une même bande. L'ellipsoïde et les quatre tubes au niveau de Fermi sont tous de nature



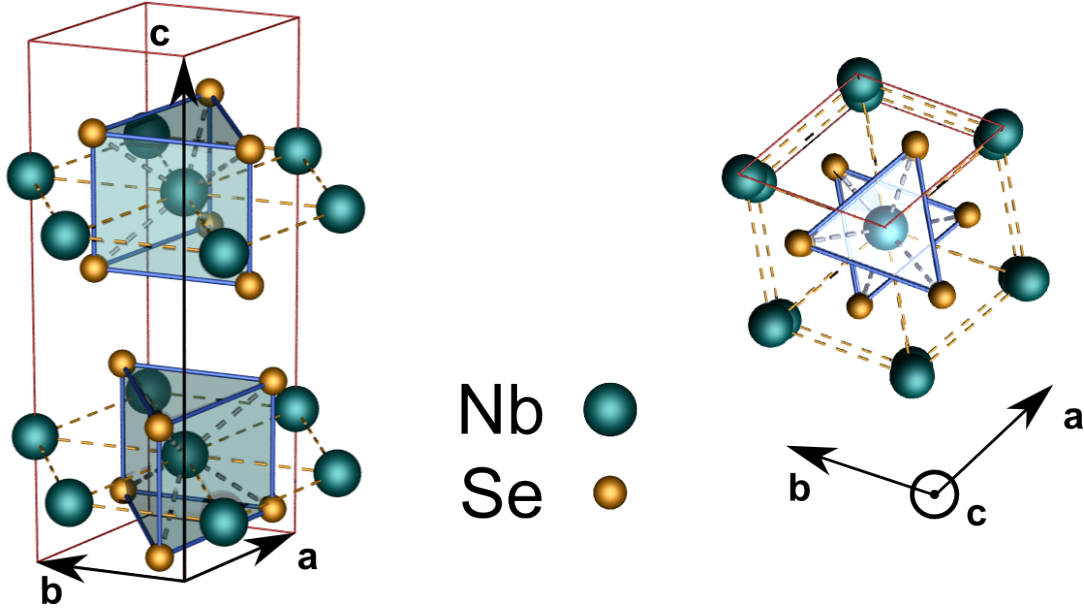


FIGURE 1.15 – Structure cristallographique de 2H-NbSe<sub>2</sub>. La maille primitive est délimitée par les traits rouges. Groupe d'espace P6<sub>3</sub>/mmc (n° 194),  $a = b = 3.44 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.54 \text{ \AA}$ , l'atome de Niobium occupe le site de Wyckoff 2b en  $(0,0,\frac{1}{4})$ , et le Sélénium est en 4f à  $(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{8})$ .

« trou », car les états électroniques inoccupés sont situés à l'intérieur du volume enclos par chacun de ces feuillets [52], en accord avec la constante de Hall positive à température ambiante [83]. En revanche le changement de signe de la constante de Hall dans la phase CDW signale un changement de la connectivité de la surface de Fermi [99].

### Mécanismes de l'onde de densité de charge

Le débat sur l'origine de l'instabilité CDW dans 2H-NbSe<sub>2</sub>, a commencé dans les années 70. À cet époque, le mécanisme suggéré est celui du *nesting*. Le mécanisme de nesting des points selles est ensuite proposé par Rice et Scott.

Ces deux mécanismes impliquent l'ouverture de gaps dans le spectre d'énergie des électrons. Hess *et al.* observent effectivement un gap de  $\pm 35 \text{ meV}$  [47] dans la phase CDW, par spectroscopie tunnel à balayage (STS), cf. Fig. 1.17.

La transition CDW de 2H-NbSe<sub>2</sub> est marquée par une faible brisure de pente de la résistivité dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  : quand la température diminue, la résistivité idéale décroît en  $T^3$  dans la phase CDW, *i.e.* plus rapidement que dans la phase métallique [83]. Cependant le système ne devient pas isolant comme dans le cas des composés unidimensionnels [147]. La transition s'accompagne aussi d'une faible variation de chaleur spécifique : à la température de transition on observe non un saut, mais plutôt un pic arrondi d'amplitude  $\Delta C/C \approx 6\%$  [43]. Ces deux faits semblent indiquer que, si la CDW ouvre un gap de 35 meV, celui-ci ne concerne pourtant qu'une très petite fraction des porteurs de charge.

De nombreux groupes d'ARPES [8, 58, 102, 109, 114, 124] ont tenté, sans succès, de localiser ce gap de 35 meV. Elles ont trouvé soit aucun nesting, soit un nesting incompatible avec le vecteur d'onde de la CDW, ou bien un nesting très faible. Aucune réponse définitive sur l'origine de la CDW n'a encore pu être apportée. Dans la suite de cette section je résume les arguments, et contre-arguments, des mécanismes de nesting, nesting de points-selles, et quelques autres théories.

### « Nesting »

Les résultats des différents groupes d'ARPES [8, 58, 102, 114, 121, 124] sont résumés ci-dessous, par feuillets de la surface de Fermi (pour bien avoir à l'esprit la topologie de la surface de Fermi, je recommande de consulter les Fig. 1.16 ou 1.20 au préalable) :

#### Pancake

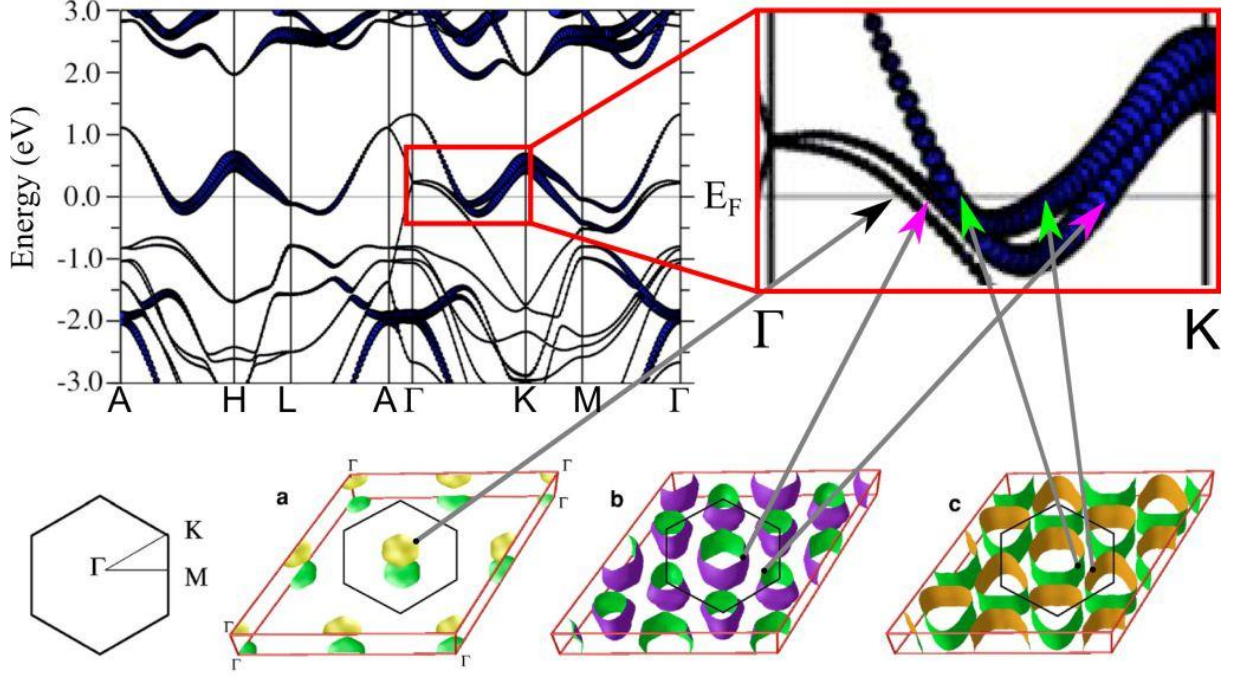


FIGURE 1.16 –  $\text{NbSe}_2$  : en haut à gauche, la dispersion électronique calculée *ab initio*. En bas, les cinq feuillets de la surface de Fermi correspondent à trois bandes qui croisent le niveau de Fermi (notez que les faces supérieures et inférieures des pavés correspondent au plan  $\Gamma$ -M-K, passant par le milieu de la zone de Brillouin, et non au plan A-L-H en bord de zone). D'après Johannes *et al* [52].

Ce petit feuillet central n'a ni une forme favorable au nesting, ni un diamètre suffisant pour correspondre au self-nesting. Ses propriétés de nesting ne sont pas examinées dans les études d'ARPES.

#### Tubes centrés en $\Gamma$

1. Les tubes internes ont une forme hexagonale, avec de larges côtés parallèles, et leur diamètre semblait compatible avec le vecteur d'onde de la CDW lors des premières mesures, *i.e.* favorable à un emboîtement du tube avec lui-même (en anglais, *self-nesting*) (cf. Straub *et al.* [114], Tonjes *et al.* [121])
2. Mais, en 2001, grâce à une meilleure résolution dans l'espace réciproque, Rossnagel *et al.* [102] montrent que ces tubes internes sont trop larges pour du *self-nesting*. Ceci est confirmé par les études ultérieures de Valla *et al.* [124], Kiss *et al.* [58] et Borisenko *et al.* [8].
3. Kiss *et al.* proposent un nesting secondaire (*i.e.* impliquant deux vecteurs d'onde de la CDW) des tubes externes centrés en  $\Gamma$  (points bleus sur la Fig. ). Mais, avec une meilleure résolution, Borisenko *et al.* montrent que ce vecteur de nesting secondaire est trop court.
4. Borisenko *et al.* suggèrent un nesting entre les tubes externes en  $\Gamma$  et les tubes internes centrés en K.

#### Tubes centrés en K

1. En raison de la résolution limitée, Straub *et al.* et Tonjes *et al.* s'abstiennent de conclure.
2. Rossnagel *et al.* remarquent que les tubes internes centrés en K pourraient être en condition de *self-nesting*. De plus ils constatent qu'il pourrait aussi y avoir du nesting avec tous les autres tubes. Cependant, à cause de la déformation des tubes selon  $c^*$ , ils attendent un nesting globalement faible.
3. Valla *et al.* suggèrent qu'il y a du *self-nesting* sur les tubes internes centrés en K, et que la CDW est piloté par le fort couplage électron-phonon. Sur toutes les bandes électroniques, ils observent des petites déviations (en anglais, *kinks*) juste sous le niveau de Fermi. Ils en déduisent le couplage électron-phonon, et constatent qu'il est deux fois plus grand ( $\lambda \approx 1.9$ ) sur le tube interne centré en K que sur les autres tubes.
4. Kiss *et al.* proposent un *self-nesting* des feuillets externes centrés en K. Au passage de la transition CDW, ils observent au niveau de Fermi une déplétion des états électroniques très localisée dans

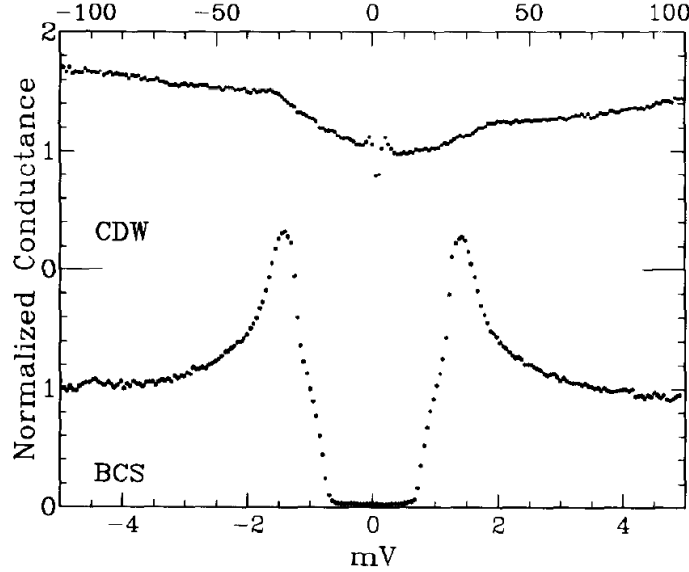


Fig. 1. Tunneling spectra given by  $dI/dV$  vs.  $V$  showing the CDW gap at 35 mV (upper curve at 4 K) and a more detailed view of the BCS gap (lower curve at 50 mK).

FIGURE 1.17 – Expérience de spectroscopie tunnel à balayage (STS) sur  $2H-NbSe_2$ , d’après Hess *et al.* [48]. En haut, un gap de  $\pm 35$  meV est attribué à la CDW. En bas, le gap supraconducteur présente une distribution de valeur entre 0.7 et 1.4 meV

l’espace réciproque le long de l’axe  $\Gamma K$  (points rouges sur la Fig. 1.19). Shen *et al.* [109] confirment la présence de ces « points chauds » ou hot spots (hachurés en bleus sur la Fig. 1.21). Mais Borisenko *et al.* montrent que ces hot spots sont trop éloignés pour être connectés par le vecteur d’onde de la CDW.

5. Borisenko *et al.* proposent un *self-nesting* des feuillets internes centrés en K (traits jaunes sur la Fig. 1.20). Il leur semble aussi qu’il y a du nesting secondaire entre ces tubes internes et les tubes externes centrés en K et  $\Gamma$  (traits bleus et verts). Leur argument est l’observation d’une déplétion sur les feuillets internes, le long de l’axe MK (alors que Kiss *et al.* l’observait le long de  $\Gamma K$ ). Ces nouveaux hot spots sont aussi compatibles avec le vecteur d’onde de la CDW. En cet endroit, ils observent un petit gap de 2.4 meV à 20 K, qu’ils attribuent à la CDW.

Des petites parties de la surface de Fermi semblent ainsi disparaître à la transition CDW, et ces parties peuvent être reliées avec le vecteur d’onde de la CDW. Mais un certain nombre d’arguments, qu’il reste encore à éclaircir, s’oppose à la théorie du nesting :

- le gap de 35 meV vu en STM, n’a pas été observé en ARPES. Borisenko *et al.* [8] suggèrent que l’expérience de STM [47] aurait en réalité mesuré le point-selle, qui se situe justement à 35 meV de  $E_F$ .
- les calculs montrent que le maximum de la susceptibilité électronique au vecteur d’onde correspondant à la CDW ne semble pas provenir du nesting de la surface de Fermi [52].

### « Saddle points »

Une seconde théorie a été développée par Rice et Scott [99]. Ils proposent que le mécanisme soit lié non plus au nesting de la surface de Fermi, mais au nesting de points selles (en anglais, *saddle points*) situés sous la surface de Fermi. Le point selle correspond à une forte densité d’état électronique à une certaine énergie et en un certain point de l’espace réciproque. Les points selles sont aussi appelés *singularités de van Hove*. Dans la phase métallique, ils agissent comme d’importants centres diffuseurs pour les porteurs de charge.

Des points selles ont effectivement été observés dans  $2H-NbSe_2$ , autour de 0.5  $\Gamma K$  [114]. Mais trois arguments s’opposent à ce mécanisme :

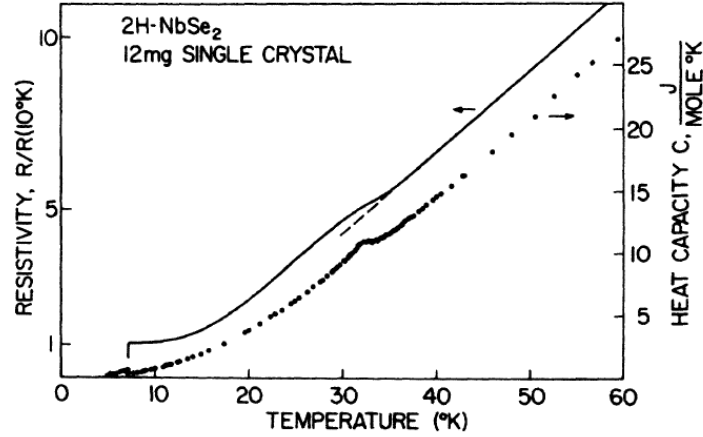


FIG. 5.  $2H\text{-NbSe}_2$  heat capacity and resistivity up to 60 K.

FIGURE 1.18 – Résistivité et chaleur spécifique de  $2H\text{-NbSe}_2$  au passage de la transition CDW, d'après [43]. La transition est visible autour de  $T_{\text{CDW}} = 33.5$  K.

- la distance qui sépare les points-selles n'est pas compatible avec le vecteur d'onde de la CDW (Straub *et al.* [114], Tonjes *et al.* [121], Johannes *et al.* [52])
- les points selles sont situés au moins à 35 meV sous le niveau de Fermi [8, 58]. Or la théorie de Rice et Scott requiert qu'ils soient situés au plus à  $k_B T_{\text{CDW}} \approx 3$  meV (Rosnagel *et al.* [102], Johannes *et al.* [52]).
- les calculs montrent que le maximum de la susceptibilité électronique au vecteur d'onde correspondant à la CDW ne semble pas provenir du nesting des points selles [52].

Aucun consensus n'a émergé en faveur des deux théories précédentes : nesting ou nesting de points-selles. Certains auteurs en proposent des versions légèrement différentes.

- Kiss *et al.* remarquent que les hot spots sont situés de part et d'autre du point-selle, et qu'ils dérivent de la bande qui contient le point selle. Ce dernier apparaît à 35 meV sous le niveau de Fermi, et c'est justement au niveau du point-selle que la réduction de poids spectral est la plus importante. Ils en concluent que la théorie du nesting de points-selles est applicable, mais que le vecteur d'onde de la CDW est fixé par les hot spots au niveau de Fermi.
- Shen *et al.* [109] affirment que la CDW est due au nesting entre les zones éloignées de la surface de Fermi où ils ont mesuré une suppression de poids spectral (en orange sur la Fig. 1.21).
- Borisenko *et al.* [8], proposent un mécanisme de nesting avec apparition d'un gap. Mais ils constatent que ce gap est très petit  $\approx 2.4$  meV, et déjà présent dans la phase normale. Ils soulignent la similarité avec le pseudogap de BSCCO.

### Anharmonicité et couplage fort

Au moins trois études théoriques contredisent fortement les mécanismes de nesting : Varma *et al.* [127], Johannes *et al.* [52], et récemment Gor'kov [39], ainsi que deux études expérimentales : Rosnagel *et al.* [102]. et Weber *et al.* [132].

Le mécanisme envisagé par ces auteurs est lié à l'instabilité de Migdal : un couplage électron-phonon suffisamment fort conduit à une instabilité du système couplé des électrons et des phonons. Si ce couplage dépend fortement de l'impulsion transférée, cela peut produire une modulation périodique du réseau couplé à une onde de densité de charge, comme dans la théorie de Peierls-Fröhlich. En revanche le moteur de la transition n'est plus le nesting de la surface de Fermi.

Rosnagel *et al.* [102] concluent que ni le nesting, ni la dépendance du couplage électron-phonon dans l'espace réciproque, sont suffisants pour expliquer la périodicité de la CDW. D'autre part, des calculs de structure électronique [52] basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (en anglais : density functional theory, DFT) reproduisent l'état fondamental CDW. Mais la partie réelle, de la susceptibilité électronique nue, possède seulement un maximum un peu flou, plutôt qu'une divergence bien marquée. Les contributions les plus importantes à ce maximum ne semblent pas provenir des points selles ou du

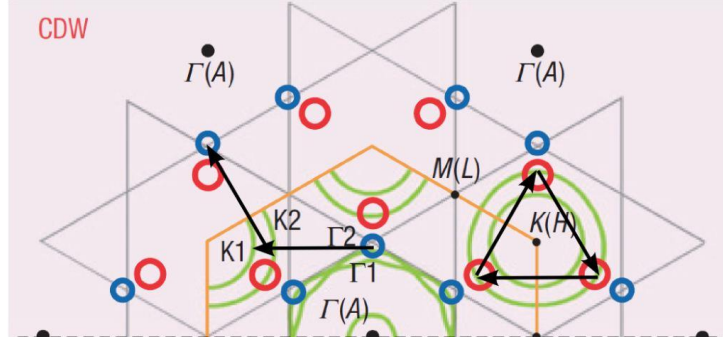


FIGURE 1.19 – Les feuillets de la surface de Fermi de  $2H\text{-NbSe}_2$  sont représentés en vert. Des hot spots sont observés sur les feuillets externes centrés en  $K$ , le long de l'axe  $\Gamma K$  (cercles rouges), ils peuvent être reliés par le vecteur d'onde de la CDW (flèche noire). Des hot spots secondaires (cercles bleus) sont observés sur les tubes centrés en  $\Gamma$ . D'après Kiss et al. [58]. NB : les flèches noires ont été ajoutées par mes soins.

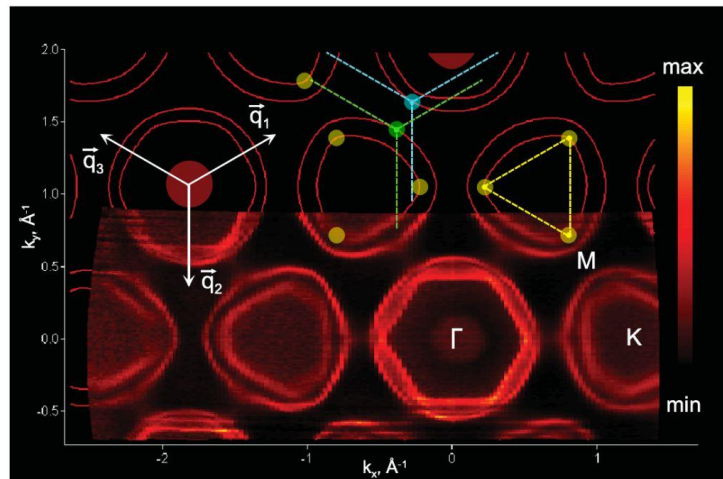


FIGURE 1.20 – Surface de Fermi de  $2H\text{-NbSe}_2$  mesurée par Borisenko et al. [8]. Aucune symétrisation n'a été appliquée. Ils observent des hot spots sur les feuillets internes centrés en  $K$  le long de l'axe  $MK$  (disques jaunes), qu'ils relient par le vecteur d'onde de la CDW (traits jaunes). Ils observent aussi des hot spots secondaires le long de  $\Gamma K$  (disques bleus et verts), qu'ils proposent de relier (traits verts et bleus) aux hot spots le long de l'axe  $MK$  (disques jaunes). NB : les disques jaunes, bleus et verts ont été ajoutés par mes soins.



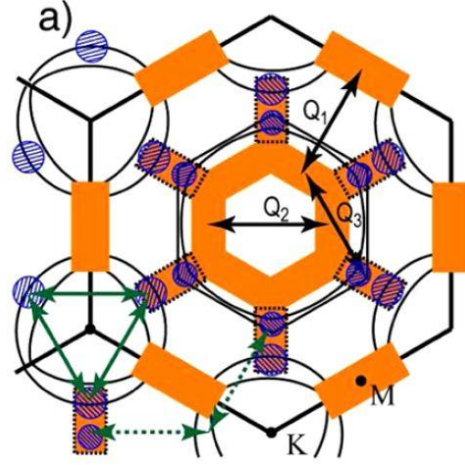


FIGURE 1.21 – En orange sont indiquées les zones où une disparition importante de poids spectral a été observée en passant dans la phase CDW. D'après Shen *et al.* [109]

nesting de la surface de Fermi. En contradiction avec un scénario de nesting, les auteurs concluent que le principal moteur de la transition CDW est la dépendance du couplage électron-phonon dans l'espace réciproque. La validité de ces conclusions a été récemment vérifiée expérimentalement, en mesurant la dispersion des phonons par diffusion inélastique des rayons X [132].

La théorie la plus pertinente pour décrire 2H-NbSe<sub>2</sub> semble être celle de Varma *et al.* [127] pour un couplage électron-phonon modérément fort.

1. Ce modèle est motivé premièrement par l'observation, générale aux TMD, d'un gap CDW plus grand que la valeur  $\Delta_{PF} = 1.76 k_B T_{CDW}$  prédite par la théorie de Peierls-Fröhlich.
2. Dans 2H-NbSe<sub>2</sub> les mesures inélastiques [80, 132] montrent l'amollissement de deux branches de phonons sur une vaste gamme de vecteur d'onde : presque un tiers de la première zone de Brillouin. L'inverse de cette largeur correspond à la longueur de cohérence de la CDW, qui est donc très courte. Dans la théorie de Peierls-Fröhlich, la CDW correspond aussi à une instabilité d'un mode phonon, mais cela ne concerne qu'un domaine très étroit de vecteur d'onde.
3. l'énergie des phonons mous varie fortement avec la température sur la gamme 0 – 300 K. Or, dans la théorie de Peierls-Fröhlich, la renormalisation de l'énergie du phonon (cf. critère de Chan et Heine Éq. 1.50) est induite par les électrons de conduction. La dépendance en température du phonon mou devrait donc se faire à l'échelle de la largeur de bande électronique [147], soit quelques milliers de Kelvin. La dépendance en température du mode mou entre 0 – 300 K ne peut donc s'expliquer quantitativement que par un couplage phonon-phonon anharmonique, *i.e.* qui implique des termes d'ordre supérieur.

Sur l'exemple de TaS<sub>2</sub>, Varma *et al.* ont calculé les contributions anharmoniques induites par le couplage électron-phonon [127]. Ils montrent que la contribution anharmonique dominante dépend fortement du vecteur d'onde : elle est justement importante pour les vecteurs d'onde où le phonon est mou. Ce fort effet anharmonique tend à augmenter l'énergie du phonon mou et à stabiliser la phase normale. Cela permet ainsi d'expliquer que la phase CDW apparaît à une température plus faible que celle prévue par la théorie de couplage faible :  $T_{CDW} < \frac{\Delta_{CDW}}{1.76 k_B}$ .

4. Très récemment, Gor'kov a proposé un mécanisme basé sur l'instabilité de Migdal mais légèrement différent de Varma *et al.* Si le couplage électron-phonon est suffisamment fort, la transition se produit en deux étapes : en dessous d'une certaine température, l'énergie potentielle acquiert une forme en double puits vis à vis du déplacement des ions. À plus basse température, les interactions entre les sites locaux conduisent à l'apparition d'un ordre à longue portée : la CDW.

Mais dans ce modèle à double puits, on s'attend plutôt à ce que l'énergie du phonon mou saute brusquement à zéro pour  $T = T_{CDW}$ , contrairement à ce qui est observé expérimentalement dans 2H-NbSe<sub>2</sub> par Weber *et al.* En revanche ce modèle est en bon accord avec les mesures inélastiques sur 2H-TaSe<sub>2</sub> [79] où le couplage électron-phonon est a priori plus fort, car le ratio  $\frac{\Delta_{CDW}}{T_{CDW}}$  est plus grand.

Dans le débat sur la nature de la transition CDW dans 2H-NbSe<sub>2</sub>, ces quatre points semblent donc en faveur de la théorie de Varma *et al.* et soulignent l'importance des effets d'anharmonicité et du couplage électron-phonon.

### 1.3.3 NbSe<sub>2</sub> : supraconductivité

2H-NbSe<sub>2</sub> est supraconducteur en dessous de  $T_C = 7.1$  K. Depuis les années 70, on le suspecte d'être un supraconducteur à gap anisotrope ou multigap. De plus la supraconductivité et l'onde de densité de charge coexistent à l'échelle microscopique [48] ce qui suscite naturellement la question du lien entre les deux phénomènes. Malgré les nombreuses études la controverse n'est toujours pas résolue.

Différentes techniques expérimentales ont permis d'observer au moins deux échelles d'énergies dans le gap supraconducteur : chaleur spécifique, conductivité thermique, STS, oscillateur à diode tunnel, oscillations quantiques dans l'état mixte, ARPES.

#### Sondes thermodynamiques

Dès 1975, Kobayashi *et al.* [61] analysent les mesures de chaleur spécifique dans le cadre d'un modèle de supraconductivité en couplage fort avec gap anisotrope et surface de Fermi anisotrope. Ils en déduisent la présence d'un gap anisotrope de 0.6 meV selon l'axe  $\vec{c}$  et 1.5 meV dans le plan.

Simultanément, Garoche *et al.* [36] évoquent la présence d'un gap anisotrope, totalement ouvert sur la surface de Fermi, dont les valeurs extrêmes seraient  $\Delta_{\max} \approx 1.1$  meV et  $\Delta_{\min} \approx 0.1$  meV. Ils sont les premiers à mesurer la dépendance de la chaleur spécifique à basse température, qui montre la prédominance successive des deux échelles d'énergie mentionnées ci-dessus.

Les mesures de chaleur spécifique sous fort champ magnétique de Sanchez *et al.* [105] confirment le modèle anisotrope de Kobayashi *et al.* Ils observent une dépendance non linéaire du terme résiduel de la chaleur spécifique sous champ magnétique. Ils suggèrent que cela est dû à une anomalie Schottky, *i.e.* à la contribution d'un système de niveaux énergétiques discrets, par effet Zeeman sur les états liés dans les cœurs de vortex. Mais un effet similaire apparaît dans MgB<sub>2</sub> à cause de la contribution des deux gaps supraconducteurs [92].

Hanaguri *et al.* [42] étudient la chaleur spécifique sous champ en fonction des défauts colonnaires et du ratio de résistivité résiduelle (RRR : entre la résistivité à température ambiante et la résistivité résiduelle à basse température). Ils concluent que des quasi-particules sont présentes à l'extérieur des cœurs de vortex, phénomène que l'on retrouve dans les gaps avec nœuds. Mais ils observent aussi un gap totalement ouvert, ils l'attribuent donc à la présence d'un gap anisotrope et à l'effet Doppler des supercourants autour des vortex (effet Volovik), ce qui ramènerait la petite échelle d'énergie au niveau de Fermi.

#### Mesures de transport

Les mesures de conductivité thermique de Boaknin *et al.* [7] sont en accord avec la présence de deux gaps supraconducteurs ou d'un gap fortement anisotrope. La dépendance en champ magnétique de la conductivité thermique est très semblable à MgB<sub>2</sub>. En revanche, ces mesures excluent la présence de nœuds dans le gap supraconducteur : dans la conductivité thermique en champ nul, l'absence de terme électronique résiduel quand  $T \rightarrow 0$  signe la présence d'un gap supraconducteur ouvert sur toute la surface de Fermi.

#### Sondes magnétiques

Les mesures de susceptibilité magnétique sous pression de Suderow *et al.* montrent que la  $T_C$  croît jusqu'à 10.5 GPa, et redescend ensuite (au moins jusqu'à 19 GPa). En revanche la CDW disparaît autour de 5 GPa ce qui ne coïncide pas avec le maximum de  $T_C$ . D'autre part les dépendances en pression et en température du second champ critique présentent des écarts importants à la théorie BCS. Ces résultats sont interprétés avec un modèle effectif à deux gaps.

Corcoran *et al.* observent la trace d'une petite échelle d'énergie, 0.6 meV, en réalisant des mesures de Haas-van Alphen dans l'état mixte, qu'ils attribuent au gap supraconducteur sur l'ellipsoïde.

Les mesures de rotation du spin des muons ( $\mu$ SR) de Callaghan *et al.* [16], montrent que la taille des cœurs de vortex se réduit rapidement quand le champ magnétique augmente. Ils observent aussi une dépendance en champ magnétique de la longueur de pénétration magnétique. À  $T = 20$  mK, ils excluent l'effet Volovik. Ils proposent plutôt la présence de deux gaps : sous champ magnétique, les quasi-particules correspondant au petit gap sont rapidement délocalisées en dehors des vortex.

La comparaison entre des mesures de longueur de pénétration magnétique et des calculs de bandes, permet de montrer que le petit gap supraconducteur est présent non seulement sur le pancake de la



surface de Fermi, mais aussi sur les tubes qui ont une constante de couplage modérée à fort. La valeur minimale du gap supraconducteur dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ , donc sur les tubes, est de  $0.67 \pm 0.06$  meV. Selon l'axe  $\vec{c}$ , la valeur minimale du gap sur le pancake est de  $0.73 \pm 0.1$  meV. Les auteurs suggèrent que la CDW pourrait influencer sur la valeur du gap supraconducteur [26, 33].

### Sondes spectroscopiques

2H-NbSe<sub>2</sub> est le premier composé où des vortex ont été observés par la technique STM, cf. Hess *et al.* [46]. Ces vortex sont très singuliers : ils ont une forme d'étoile à 6 branches au niveau de Fermi, lorsque le champ est perpendiculaire au plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ . Cette forme change selon la différence d'énergie avec le niveau de Fermi. Une analyse ultérieure par Hayashi *et al.* [45] montre que des effets d'interférences entre vortex ou d'anisotropie de la surface de Fermi ne sont pas suffisants pour reproduire l'ensemble des motifs observés, contrairement au modèle de gap anisotrope. De plus, en STS, Hess *et al.* mesurent une distribution de gaps supraconducteurs comprise entre 0.7 et 1.4 meV, cf. Fig. 1.17. Mais au voisinage d'un vortex, cette distribution de gaps est modifiée. Notamment, une de ces deux échelles d'énergie s'annule lorsqu'ils scannent selon la direction  $\Gamma M$ . Plus récemment, l'étude STS de Guillamon *et al.* [40] conclut que le gap supraconducteur a une symétrie d'ordre 6 dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  avec pour valeurs extrêmes : 0.75 meV et 1.2 meV.

Les mesures d'ARPES apportent une information nouvelle avec la possibilité de mesurer le gap supraconducteur en différents points de l'espace réciproque. Les valeurs de gap ainsi obtenues sont cependant sujettes à caution, car la résolution en énergie est encore limitée (quelques meV, mais le pointage de la position des gaps est meilleur). De plus l'échauffement de l'échantillon est non négligeable sous l'effet du faisceau, or l'ARPES sonde essentiellement la surface. Enfin, l'intensité du signal varie en fonction de la dispersion de la surface de Fermi (élément de matrice). Mais contrairement aux propriétés de nesting, toutes les expériences d'ARPES concordent sur les propriétés supraconductrices.

La première cartographie complète du gap supraconducteur (Fig. 1.22) a été obtenue par Kiss *et al.* [58]. Elle suggère que le gap supraconducteur est anisotrope sur chacun des feuilletts :

- maximum sur les tubes le long de l'axe  $\Gamma K$
- minimum sur le pancake (inférieure à la résolution annoncée de 0.2 meV), et sur les tubes le long des axes MK et  $\Gamma M$

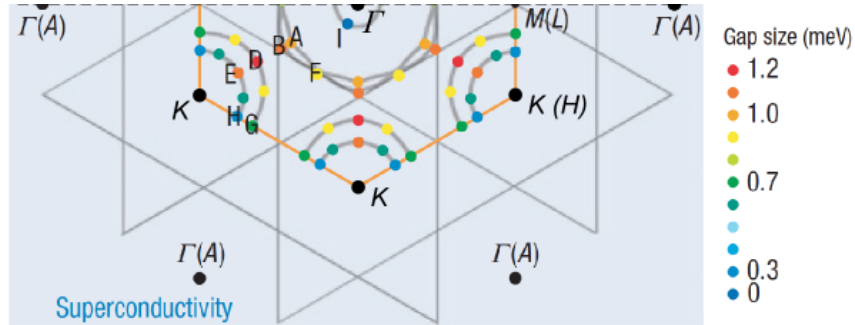


FIGURE 1.22 – Cartographie du gap supraconducteur de 2H-NbSe<sub>2</sub> dans l'espace réciproque, d'après [58].

Les premières expériences d'ARPES ne disposaient pas d'une cartographie complète de tous les feuilletts, mais elles sont toutes en accord avec les mesures de Kiss *et al.* :

- Le même groupe avait déjà publié une cartographie partielle du gap supraconducteur (Fig. 1.23, Yokoya *et al.* [141]) compatible avec ces derniers résultats, bien qu'il semble aussi avoir publié un résultat contradictoire (Kiss *et al.* [59]) : gap de 0.65 meV le long de  $\Gamma K$ , sur un tube centré en  $\Gamma$ .
- Valla *et al.* [124] mesurent une amplitude de gap supraconducteur identique le long de l'axe  $\Gamma K$  sur les deux tubes centrés en K.
- Borisenko *et al.* [8], Fig. 1.23, confirment l'anisotropie du gap supraconducteur observée par Kiss *et al.*

En conclusion, les sondes thermodynamiques ne peuvent discriminer entre gap anisotrope et deux gaps. Certaines sondes directionnelles sont en faveur d'un mécanisme à deux gaps, tandis que les techniques spectroscopiques montrent un gap anisotrope. La topologie du gap supraconducteur de 2H-NbSe<sub>2</sub> n'est donc pas encore clairement établie.

Une objection fondamentale reste encore à résoudre : Fletcher *et al.* remarquent que la pureté du système doit être suffisamment importante pour observer un gap anisotrope ou deux gaps, *i.e.* le taux de diffusion électronique devrait respecter :  $\hbar/\tau \ll \sqrt{\langle \Delta \rangle \delta \Delta}$ , où  $\delta E = \hbar/\tau$  est l'élargissement énergétique des niveaux électroniques,  $\tau$  est le temps moyen entre deux collisions,  $\langle \Delta \rangle$  est la valeur moyenne du gap supraconducteur sur la surface de Fermi et  $\delta \Delta$  est la différence entre ses valeurs extrêmes. Or ce critère n'est apparemment pas satisfait dans 2H-NbSe<sub>2</sub>.

À partir de la résistivité résiduelle, ils estiment  $\delta E \approx 27 \text{ K} = 2 \text{ meV}$ , alors que les modèles de gaps anisotropes ou deux gaps prédisent  $\sqrt{\langle \Delta \rangle \delta \Delta} \approx 7 \text{ K} = 0.6 \text{ meV}$ . Ils notent qu'il faudrait une diffusion très anisotrope pour expliquer la persistance d'un gap anisotrope. Ils suggèrent plutôt, de façon analogue à MgB<sub>2</sub>, que la diffusion inter-bande, entre les tubes associés à chaque bande, est réduite. Cela permettrait à deux gaps d'amplitude différente de coexister sur chacun des types de tube.

Des mesures d'ARPES montrant l'évolution du gap supraconducteur en fonction du RRR, dans la gamme 0–50, pourraient peut être apporter une réponse à cette controverse. En effet, l'étude de Hanaguri *et al.* [42] montre que l'on retrouve un comportement BCS isotrope standard pour les faibles RRR. En revanche, les écarts à ce comportement sont maximaux pour un RRR de 50, et ne changent plus au-delà de cette valeur.

## Supraconductivité et CDW

L'origine des propriétés supraconductrices particulières de 2H-NbSe<sub>2</sub> est controversée. Dans le modèle BCS, la température critique s'exprime

$$T_C = T_D e^{-\frac{1}{N_0 V}} \quad (1.55)$$

deux effets opposés de la CDW sont envisageables

- la CDW est normalement accompagnée de l'ouverture d'un gap, ce qui réduit la densité d'état au niveau de Fermi  $N_0$ , et devrait donc diminuer  $T_C$
- la CDW est favorisée par un fort couplage électron-phonon, ce qui devrait conduire à un  $V$  important, et donc à une augmentation de  $T_C$

Il n'est donc pas clair si la CDW est en compétition ou au contraire favorise la supraconductivité.

La présence d'un mode mou dans 2H-NbSe<sub>2</sub> est en faveur de la seconde hypothèse, car cela rappelle les supraconducteurs A15. Dans ces composés les températures critiques élevées sont associées au fort couplage électron-phonon, induit par la présence d'un phonon mou lié à une transition structurale [133].

Au contraire, Friedel [34] suggère que l'augmentation de  $T_C$  sous pression témoigne d'une augmentation de la densité électronique au niveau de Fermi, au fur et à mesure que la CDW s'affaiblit. Mais les mesures récentes de Suderow *et al.* à haute pression, montrent que la  $T_C$  continue d'augmenter même après la disparition complète de la CDW.

Mais ces deux explications ne sont pas mutuellement exclusives : les effets de densité d'état et de couplage électron-phonon pourraient jouer simultanément un rôle. D'autres modèles sont aussi proposés (voir par exemple [17]).

Valla *et al.* ont mesuré la constante de couplage électron-phonon le long de  $\Gamma K$ . Ils obtiennent  $\lambda \approx 0.85 \pm 0.15$  sur le tube externe centré en K, et  $\lambda \approx 1.9 \pm 0.2$  sur le tube interne. Mais ils constatent que les valeurs des gaps supraconducteurs semblent similaires en ces deux points, contrairement à ce qui serait attendu dans un scénario dû au couplage électron-phonon. En revanche la faiblesse du gap supraconducteur sur le pancake laissait possible un effet de couplage électron-phonon sur cette bande 3D. Mais Fletcher *et al.* montrent la présence d'un petit gap supraconducteur à la fois sur le pancake et sur les tubes.

Les mesures d'ARPES ultérieures apportent une information plus fine sur les variations dans l'espace réciproque. Pour Kiss *et al.* les endroits où le gap supraconducteur mesuré est le plus grand correspondent aux hot spots et aux endroits où le couplage électron-phonon est le plus fort. Les hot spots semblant provenir de la CDW, les auteurs en concluent que la supraconductivité et la CDW collaborent.

Mais Borisenko *et al.* sont en désaccord sur la position des hot spots. Ils les situent sur les tubes internes centrés en K, le long de la ligne MK (point n° 3 sur la Fig. 1.23), donc tournés de 60° par rapport à Kiss *et al.* En conséquence, ces hot spots correspondent à l'endroit où le gap supraconducteur est le plus faible, ce qui leur fait conclure que la CDW et la supraconductivité sont en compétition.

La question du lien entre la CDW et la supraconductivité n'est toujours pas résolue. Pour tenter d'y répondre, nous avons étudié un composé très proche de 2H-NbSe<sub>2</sub>, mais qui ne présente pas de CDW, à savoir : 2H-NbS<sub>2</sub>.

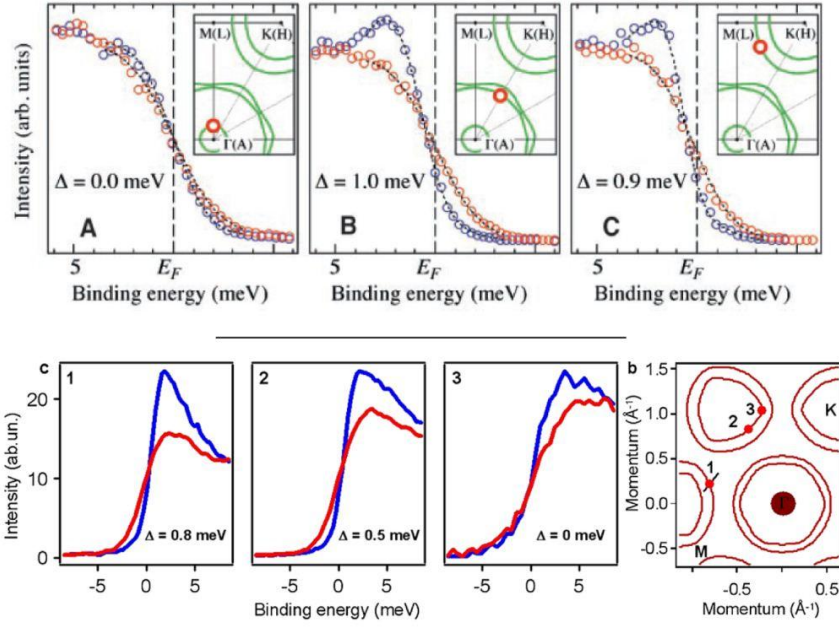


FIGURE 1.23 – En haut, premières mesures du gap supraconducteur de 2H-NbSe<sub>2</sub>, d'après Yokoya *et al.* [141]. En bas, mesures du gap de 2H-NbSe<sub>2</sub>, d'après Borisenko *et al.* [8]

### 1.3.4 NbS<sub>2</sub> : supraconductivité sans CDW

2H-NbS<sub>2</sub> est un composé à la fois isostructural et isoélectronique<sup>9</sup> à 2H-NbSe<sub>2</sub>, mais la littérature sur ce composé, est moins abondante. Cela est peut être dû à la difficulté de sa synthèse. Le polytype 2H n'est pas la phase de plus petite enthalpie à température ambiante. Il doit donc être synthétisé par trempe, à partir de la gamme de température aux alentours de 700° C où il est thermodynamiquement stable.

Il présente une phase supraconductrice à basse température, dont la température critique ( $T_C = 6$  K) est similaire à 2H-NbSe<sub>2</sub>, mais aucune CDW n'a jamais été observée dans 2H-NbS<sub>2</sub> que ce soit avec des cristaux extrêmement purs ( $RRR = 105$  [83]) ou jusqu'à des températures de 100 mK [41]. Sous pression, la température critique semble constante au moins jusqu'à 1 GPa, et aucun autre ordre électronique n'a été détecté [53]. Ceci ne s'accorde pas très bien avec la variété d'ordre électronique rencontrée dans les autres membres de la famille des TMD.

Les mesures de longueur de pénétration magnétique [26] à basse température (0.5 K) montrent la présence d'un gap supraconducteur ouvert sur toute la surface de Fermi. Ce gap  $\Delta \approx 0.6$  meV =  $1.1 k_B T_C$ , est significativement plus petit que la valeur attendue dans le modèle BCS couplage faible. À plus haute température l'introduction d'un second gap d'amplitude  $\Delta_2 \approx 1$  meV =  $1.8 k_B T_C$  est nécessaire pour reproduire les données. Les résultats de STS de Guillamon *et al.* [41] montrent aussi que 2H-NbS<sub>2</sub> présente une distribution de valeurs du gap supraconducteur avec deux valeurs principales  $\Delta_1 \approx 0.53$  meV =  $1 k_B T_C$  et  $\Delta_2 \approx 0.98$  meV =  $1.8 k_B T_C$ , très similaires à 2H-NbSe<sub>2</sub>. En revanche, alors que 2H-NbSe<sub>2</sub> présentait des cœurs de vortex en forme d'étoile dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ , dans 2H-NbS<sub>2</sub> [41] ces cœurs de vortex semblent isotropes.

Les mesures de chaleur spécifique à basse température [55] montrent aussi l'existence d'un petit gap supraconducteur d'amplitude  $\Delta \approx 0.6$  meV =  $1.1 k_B T_C$ . L'anisotropie du terme linéaire résiduel de la chaleur spécifique présente une forte dépendance en champ magnétique. Les auteurs montrent que cette dépendance s'accorde mieux avec un modèle à deux gaps supraconducteurs plutôt qu'avec un seul gap anisotrope.

Une courbure positive de la dépendance en température de  $H_{c2}$  est observée dans les deux directions principales [87]. Les auteurs excluent le modèle des supraconducteurs 2D de Laurence et Doniach, car la longueur de cohérence perpendiculairement au plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  est d'environ 15 Å, alors que la distance entre les plans est de 6 Å. Ils privilégient plutôt un gap anisotrope.

9. Même nombre d'électrons de valence

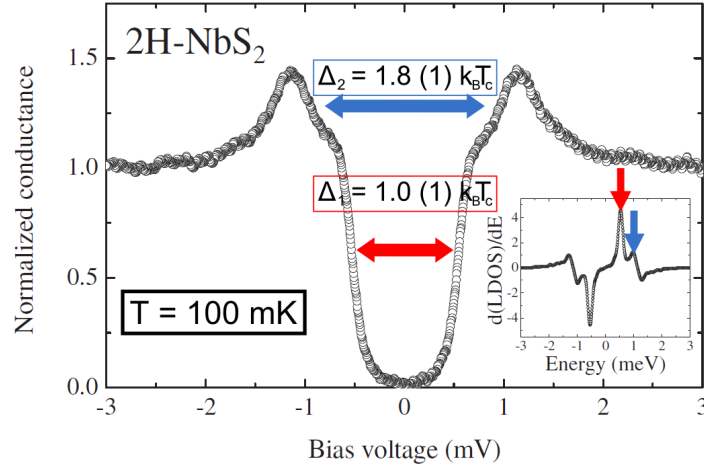


FIGURE 1.24 – Mesures de spectroscopie tunnel dans  $2H\text{-NbS}_2$ . Distribution de valeurs du gap supraconducteur avec deux valeurs principales  $\Delta_1 \approx 0.53 \text{ meV} = 1 k_B T_C$  et  $\Delta_2 \approx 0.98 \text{ meV} = 1.8 k_B T_C$ , très similaires à  $2H\text{-NbSe}_2$ .

La dépendance angulaire de  $H_{c2}$  est en accord avec un modèle de Ginzburg-Landau anisotrope pour un ratio de masse effective  $m_c/m_{ab} = 65.8$ . L'anisotropie du second champ critique vaut  $H_{c2}^{ab}/H_{c2}^c \approx 8.1$  [67, 87], cette valeur est beaucoup plus grande que dans  $2H\text{-NbSe}_2$  où elle est d'environ 3 [82].

Cette différence d'anisotropie entre les deux composés pourrait être due à l'absence du pancake au niveau de Fermi. En effet le pancake fournit la contribution dominante au transport selon l'axe  $\vec{c}$  dans  $2H\text{-NbSe}_2$ . Des calculs *ab initio* non publiés, ainsi qu'une communication privée avec le groupe du Pr. Takahashi, Université du Tohoku, Sendai, qui a effectué des mesures d'ARPES sur  $2H\text{-NbS}_2$  pur (voir [164]), semblent confirmer l'absence du pancake dans  $2H\text{-NbS}_2$ . Seuls des calculs de type liaison forte ont été publiés [56, 135], mais la position du niveau de Fermi est incertaine dans ces calculs.

Les similarités des propriétés supraconductrices de  $2H\text{-NbSe}_2$  et  $2H\text{-NbS}_2$ , ainsi que l'absence de CDW dans  $2H\text{-NbS}_2$ , semblent contredire l'existence d'une interaction entre la supraconductivité et la CDW.

Des calculs de phonons phénoménologiques [86] ont cependant prédit l'existence de deux phonons mous dans  $2H\text{-NbS}_2$ , comme dans  $2H\text{-NbSe}_2$ . Ils prédisent aussi que ces deux phonons mous, présentant une grande densité d'état à basse énergie, contribuent de façon majeure au couplage électron-phonon (dans la fonction d'Eliashberg) et ainsi à la  $T_C$ .

## 1.4 Le composé intermétallique $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$

Les composés intermétalliques de la famille  $\text{R}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$  (où R est une terre rare) présentent une variété d'ordre électronique en coexistence. Selon la nature magnétique ou non magnétique de la terre rare, une CDW peut coexister avec une phase supraconductrice ou avec un ordre magnétique.

Parmi ces composés,  $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$  présente une onde de densité de charge en dessous d'environ  $T_{\text{CDW}} \approx 80 \text{ K}$  qui coexiste avec une phase supraconductrice en dessous de  $T_C \approx 4.0 \text{ K}$  [4].

Cette CDW est entièrement différente de celle de  $2H\text{-NbSe}_2$  : unidimensionnelle, premier ordre, et impliquant une partie non négligeable de la surface de Fermi. D'autre part la disparition de la CDW sous pression s'accompagne d'une brusque augmentation de la  $T_C$  de 4 K à 9 K.

### Cristallographie

$\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$  présente une structure cristallographique tétragonale ( $P4/\text{mbm}$ ) où les axes  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  sont équivalents et différent de l'axe  $\vec{c}$ . Ce composé contient des chaînes de lutécium unidimensionnelles, orientées selon l'axe  $\vec{c}$ , au centre et sur les arêtes de la maille primitive. Le groupe d'espace et les dimensions de la maille primitive de  $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$  sont donnés Fig. 1.25, le détail des positions atomiques est donné Tab. 1.1.

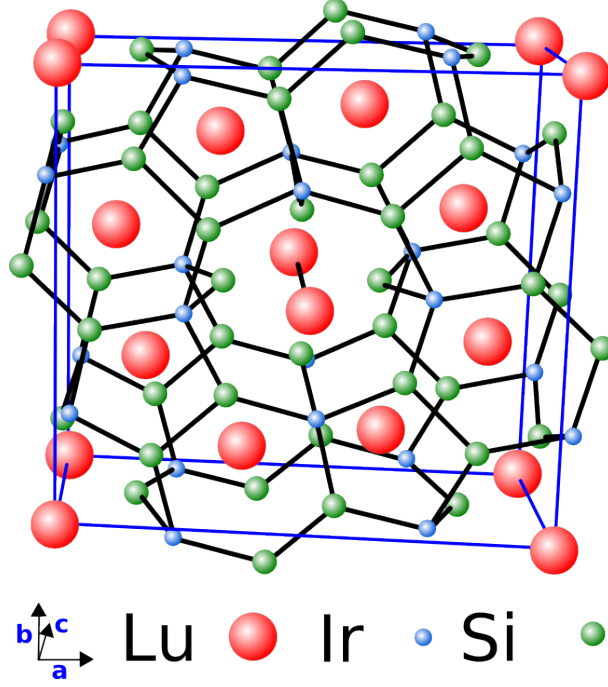


FIGURE 1.25 – Structure cristallographique de  $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$ . La maille primitive est délimitée par les traits noirs. Groupe d'espace  $P4/\text{mbm}$  ( $n^\circ 127$ ),  $a = b = 12.484(1)\text{\AA}$   $c = 4.190(2)\text{\AA}$ .

Atome	Wyckoff	X	Y	Z	Uiso ( $\text{\AA}^2$ )
Ir	8i	0.01881(2)	0.24559(2)	0	0.00530(5)
Lu1	2a	0	0	0	0.00691(8)
Lu2	4h	0.17411(2)	0.32589(2)	0.5	0.00760(6)
Lu3	4h	-0.11531(2)	0.38469(2)	0.5	0.00815(6)
Si1	4g	0.0663(2)	0.4337(2)	0	0.0064(4)
Si2	8i	0.2000(2)	0.1650(2)	0	0.0095(4)
Si3	8j	0.0035(2)	0.1564(2)	0.5	0.0157(5)

TABLE 1.1 – Sites de Wyckoff, positions atomiques et déplacement isotrope pour les différents atomes de  $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$ . D'après [89].

### 1.4.1 Onde de densité de charge

#### Faible anisotropie

Lorsque la température diminue, la transition CDW est marquée par l'apparition d'un saut de résistivité d'environ 30% [140]. Ce saut est présent dans les deux directions : selon  $\vec{c}$  mais aussi dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ . Malgré la présence de chaînes 1D, ce composé est relativement peu anisotrope  $\rho_{ab}/\rho_c \approx 3$ [4]. Les mesures de conductivité optique [117] montrent que les vitesses de Fermi des états gappés par la CDW, ne sont ni seulement selon  $\vec{c}$ , ni seulement dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ .

#### Couplage électron-phonon fort

Par une combinaison des mesures de transport, de chaleur spécifique et de susceptibilité magnétique, Shelton *et al.*[108] estimaient que le gap CDW s'ouvrait sur environ 36% de la surface de Fermi. Les mesures optiques récentes [117] indiquent plutôt que 16% de la surface de Fermi est gappée. Elles indiquent aussi que l'amplitude du gap est environ  $2\Delta \approx 80\text{ meV}$ , soit un ratio  $\Delta/k_B T_{\text{CDW}} \approx 5$  beaucoup plus grand que la valeur 1.76 attendue en couplage électron-phonon faible. D'autre part ce gap se manifeste par un changement soudain de poids spectral entre 80 et 75 K, semblant indiquer une transition du premier ordre.



## Transition du premier ordre et dimensionnalité

Dans un composé unidimensionnel (1D), les fluctuations empêchent toute transition de phase impliquant des interactions à courte portée le long d'une chaîne 1D. Ainsi, la transition CDW apparaît seulement lorsque les fluctuations deviennent 2D ou 3D, c'est-à-dire inter-chaînes. La température de transition  $T_{\text{CDW}}$  est alors beaucoup plus basse que celle prédite par la théorie de champ moyen  $T_{\text{CDW}}^{MF}$  [147], et on s'attend donc à un important régime de fluctuations au-dessus de  $T_{\text{CDW}}$  : les pics de sur-structure, d'abord très élargis, deviennent de plus en plus fins à mesure que l'on s'approche de  $T_{\text{CDW}}$ .<sup>10</sup>

Mais ce mécanisme correspond plutôt à une transition du second ordre. Loin de la transition, l'hypothèse du champ moyen est valide. Plus près de la transition, l'hypothèse du champ moyen tombe car l'effet des fluctuations devient important : le comportement est dit « critique ». Au contraire, si la transition est du premier ordre, on s'attend à avoir un paramètre d'ordre approximativement constant dans une phase, qui saute soudainement à une autre valeur. Dans ce cas il n'y a pas de fluctuations et le champ moyen est toujours valable.

Dans  $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$ , les mesures de diffraction des rayons X montrent que la transition CDW se manifeste par l'apparition soudaine de pics de sur-structure selon  $c^*$ , en dessous de  $T_{\text{CDW}} = 83 \text{ K}$  [4]. Les mesures de chaleur spécifique [4, 64, 97] observent un pic de largeur  $\Delta T/T_{\text{CDW}} \approx 1\%$  et d'amplitude  $150 \text{ J/mol.K}$ , autour de  $T_{\text{CDW}}$ . Les mesures de transport et de susceptibilité magnétique [4, 68, 97, 140] observent aussi un saut à la transition. Ce pic en chaleur spécifique et la discontinuité de ces trois paramètres physiques (qui sont liés à des dérivées premières de l'enthalpie libre : position des atomes, densité de porteurs) suggèrent que la transition CDW est du premier ordre. D'autre part, Becker *et al.* [4] n'observent aucune fluctuations pré-transitionnelles au-dessus de  $85 \text{ K}$ , ce qui serait cohérent avec une transition de phase du premier ordre. Les auteurs suggèrent de plus que le couplage inter-chaîne est fort, afin d'expliquer l'absence de fluctuations 1D.

Une étude détaillée de la chaleur spécifique [64] conclut cependant que la transition pourrait être du second ordre, car leurs mesures n'observent aucune hysteresis. Les auteurs expliquent l'absence de fluctuations, telle qu'observée par Becker *et al.*, par le fait que les exposants critiques dévient des valeurs champ moyen seulement dans un intervalle de  $5 \text{ K}$  autour de la transition. La présence d'une hysteresis est effectivement le critère fondamental pour conclure que la transition est du premier ordre. Or, jusqu'à présent, seule une hystérèse partielle a été observée [97].

En résumé, la CDW de  $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$  se développe selon l'axe  $\vec{c}$ , mais elle n'est pas compatible avec une théorie 1D en couplage faible. Au contraire, le ratio  $\Delta/k_B T_{\text{CDW}} \approx 5$  indique un fort couplage électron-phonon, et l'ordre de la transition est controversé bien que les arguments soient plutôt en faveur du premier ordre. Enfin, entre 16% et 36% de la surface de Fermi disparaissent à la transition, ce qui n'est pas sans conséquence sur la supraconductivité : la disparition sous pression de la CDW au-dessus de  $2 \text{ GPa}$ , s'accompagne d'une brusque augmentation de la  $T_C$ .

### 1.4.2 Supraconductivité

Shelton *et al.* observent que la température de transition CDW diminue continûment avec la pression (Fig. 1.26a). Au-dessus de  $2 \text{ GPa}$ , la CDW semble avoir totalement disparue. Simultanément, la température critique reste à peu près constante égale à  $4 \text{ K}$  tant que la CDW est présente, mais à  $2 \text{ GPa}$  la température critique saute brusquement de  $4 \text{ K}$  à  $9 \text{ K}$  (Fig. 1.26b). Le même phénomène se produit en dopant :

- pour 50% de germanium à la place du silicium, la CDW disparaît et la  $T_C$  augmente de  $4$  à  $6 \text{ K}$  [97, 111]
- pour 5% de scandium à la place du lutécium, la  $T_C$  augmente aussi de  $4$  à  $6 \text{ K}$

Les mesures de chaleur spécifique [44, 97] à basse température montrent un comportement BCS standard, avec ouverture d'un gap d'amplitude  $\Delta C/\gamma T_C = 1.41$  (la théorie BCS prédit une valeur de  $1.43$ ).

Finalement, alors que les propriétés de la CDW dévient fortement du modèle de Peierls-Fröhlich en couplage faible, les propriétés supraconductrices semblent en bon accord avec la théorie BCS en couplage faible. Les corrélations entre la  $T_C$  et la disparition de la CDW semblent alors indiquer un effet de densité d'état au niveau de Fermi : la supraconductivité et la CDW seraient en compétition pour les mêmes électrons.

10. Par exemple, dans le bronze bleu quasi-1D :  $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ , Pouget *et al.* [38] analysent le comportement critique des longueurs de corrélation, définies comme l'inverse de la largeur des pics de sur-structure. Au-dessus de  $T_{\text{CDW}} = 180 \text{ K}$ , ils observent des fluctuations 3D, qui deviennent ensuite 2D à partir de  $200 \text{ K}$ , et qui persistent jusqu'à température ambiante.

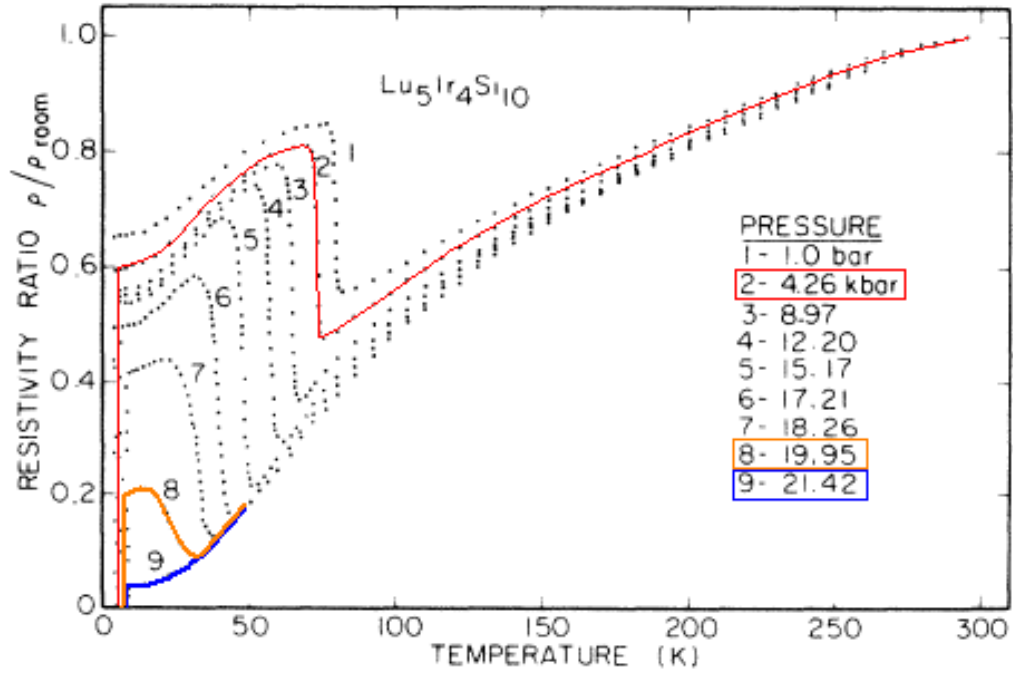
### 1.4.3 Conclusion

Dans cette étude, nous avons essayé de distinguer l'influence de la CDW sur la supraconductivité dans le dichalcogénure 2H-NbSe<sub>2</sub>. Pour cela nous avons étudié le composé isostructural 2H-NbS<sub>2</sub> qui ne présente pas de CDW. L'étude comparative des propriétés supraconductrices des deux composés révèle de nombreuses similarités.

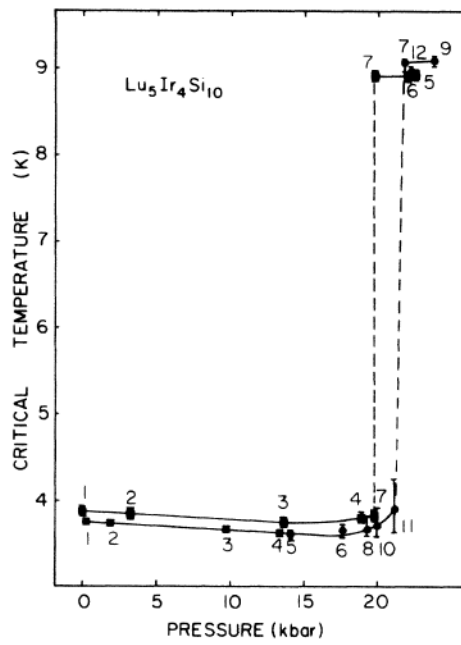
Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'influence du mode de phonon mou de 2H-NbSe<sub>2</sub> sur ses propriétés supraconductrices. Pour cela, nous avons suivi la dépendance du phonon mou de 2H-NbSe<sub>2</sub> à basse température, et sous pression jusqu'à 16 GPa, par diffusion inélastique des rayons X. De plus, nous avons mesuré le spectre de phonon de 2H-NbS<sub>2</sub> à pression ambiante et basse température.

Simultanément, nous avons essayé de voir comment les résultats obtenus sur les dichalcogénures pouvaient se comparer à d'autres cas de coexistence entre la supraconductivité et une CDW. Nous avons ainsi étudié le composé Lu<sub>5</sub>Ir<sub>4</sub>Si<sub>10</sub>, qui présente une CDW très différente de celles des dichalcogénures. À la recherche d'éventuelles déviations au modèle BCS couplage faible, telles que celles observées dans 2H-NbSe<sub>2</sub>, nous avons mesuré les propriétés supraconductrices de Lu<sub>5</sub>Ir<sub>4</sub>Si<sub>10</sub> à basse température. Cette recherche s'est avérée infructueuse, mais nous avons confirmé la nature premier ordre de la transition CDW en observant une hysteresis complète. Enfin les études de diffraction X sous pression ont révélé que la CDW semblait constituée de deux périodicités.

Le chapitre suivant décrit les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail. Les résultats expérimentaux sont présentés dans les chapitres ultérieurs.



(a)



(b)

FIGURE 1.26 – (a) Dépendance en température de la résistivité dans  $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$ , pour différentes pressions. La CDW est marquée par un brusque saut de résistivité, qui disparaît au-dessus de 2 GPa (20 kbar). (b) La  $T_C$  reste constante tant que la CDW est présente, puis saute brusquement quand la CDW disparaît. D'après [108].





Deuxième partie

Propriétés phononiques



## Chapitre 2

# Techniques expérimentales I

Au cours de ma thèse, j’ai mesuré un large spectre de propriétés physiques. J’ai utilisé un certain nombre de techniques expérimentales pour la caractérisation des échantillons. Mais, principalement, j’ai été un utilisateur avancé de trois techniques expérimentales :

- diffusion inélastique des rayons-X pour la mesure des spectres de phonons
- oscillateur à diode tunnel pour la mesure de longueur de pénétration magnétique
- micro-sondes de Hall pour la mesure du premier champ critique

Dans une moindre mesure, j’ai aussi réalisé des mesures de second champ critique par mesure de chaleur spécifique AC et mesure de susceptibilité magnétique AC locale différentielle.

Dans ce chapitre, je me restreins à la présentation de la première technique : la diffusion des rayons X. Les résultats que nous avons obtenus sont présentés dans les trois chapitres suivants (Chap. 3, 4 et 5). Les autres techniques expérimentales constituant un domaine distinct, leur présentation est reportée au chapitre 6. Ma présentation de chaque technique commence par une introduction théorique, suivie d’une description du dispositif expérimental et de la procédure de mesure.

### 2.1 Diffusion/diffraction des rayons X à basse température et sous pression : mesures de spectres de phonons

La diffusion cohérente des photons X par différents atomes d’un cristal produit un phénomène d’interférence que l’on nomme diffraction. Après une introduction générale sur les rayons X, cette section présente successivement les phénomènes de diffusion/diffraction classique (pour expliquer l’influence de la polarisation), élastique (dans le cadre de la théorie cinématique) et inélastique, en se restreignant au cas d’un cristal. Il existe de nombreux ouvrages traitant de la diffusion des rayons X, je me suis inspiré en particulier de Guinier [148], Ashcroft et Mermin [143], Burkel [12], Ravy [162] et Squires [155].

#### 2.1.1 Les rayons X

Les rayons X sont dans la partie non visible du spectre de la lumière, située entre les ultraviolets et les rayons Gamma. Comme toute lumière, ils sont constitués de photons dont l’énergie  $E = 100\text{ eV} - 200\text{ keV}$  correspond à celle des électrons de cœur d’un élément lourd. En dehors de ces énergies seuils, les photons X interagissent peu avec la matière. À cause de cela, ils pénètrent d’autant plus profondément dans un matériau que celui-ci est constitué d’éléments légers<sup>1</sup>.

Au delà de leur usage en radiologie, le second intérêt des rayons X est leur domaine de longueurs d’onde, compris entre 0.05 et 100 Å. L’Angström ( $1\text{ Å} = 10^{-10}\text{ m} = 0.1\text{ nm}$ ) correspond à la distance typique entre les atomes, dans les phases condensées de la matière (solide, liquide, verre). Dans un

---

1. L’étude des spectres d’absorption par des techniques sophistiquées fournit des informations sur la nature, l’état chimique et l’environnement local des atomes. Le lecteur intéressé pourra par exemple se renseigner sur les techniques portant les acronymes suivants : XAS, XANES, EXAFS. L’application la plus connue de ce contraste chimique est bien sûr la radiologie médicale. Depuis l’avènement du scanner, il est maintenant possible de voir en trois dimensions non seulement le squelette, mais aussi des tissus mous comme les organes.

microscope standard utilisant la lumière visible (4500–8000 Å), les phénomènes de diffraction limitent<sup>2</sup> la taille du plus petit détail visible à une fraction de la longueur d’onde, typiquement 2000 Å.

Une façon de contourner le problème de la limite de diffraction est d’utiliser un rayonnement de longueur d’onde plus courte. Ce principe est utilisé dans les microscopes électroniques<sup>3</sup> et dans les microscopes à rayons X<sup>4</sup>. Dans les deux cas, un des problèmes majeurs est la difficulté à fabriquer des lentilles. En effet, pour les rayons X, l’indice optique de la matière est inférieur à 1, les lentilles convergentes à rayons X sont donc biconcaves (*i.e.* en forme de « »( »)). De plus, l’indice optique est aussi très proche de 1 : la matière est donc peu dispersive, ce qui conduit à des focales particulièrement grandes. Pour obtenir des focales suffisamment courtes, il est donc nécessaire de disposer quelques dizaines de lentilles en série. Mais ces lentilles doivent alors être constituées d’éléments de petit nombre atomique  $Z$ , par exemple le béryllium, afin de limiter l’absorption. En plus des techniques utilisant la réfraction, les faisceaux de rayons X peuvent aussi être focalisés par des multicouches diélectriques, des miroirs de Bragg courbés, ou encore des dispositifs constitués d’une mosaïque de miroirs mono-cristallins disposés sur un support concave (ces différents éléments sont présents un peu plus loin sur le schéma de la ligne ID28, cf. Fig. 2.13). Enfin, d’autres dispositifs (zone plate lens) utilisent des micro ou nanostructures pour manipuler le front d’onde et faire converger les rayons X, sur le principe des lentilles de Fresnel. Ces dernières permettent une résolution spatiale de 100 Å égale à la finesse de gravure de la dernière zone de la lentille de Fresnel. Cette finesse est liée à la taille du faisceau d’électrons de la lithographie.

Toutes ces approches proposent une vision directe de la structure de la matière mais, historiquement, la résolution atomique a été atteinte en utilisant la diffraction, qui ne requiert pas de lentilles. La diffraction produit, en champ lointain, la transformée de Fourier de l’objet diffractant. Comme les rayons X ont une longueur d’onde similaire à la taille caractéristique des atomes, la figure de diffraction est alors facilement mesurable : "champ lointain" équivaut à 1000 Å, et les détails de taille  $\lambda$  apparaissent à des angles de l’ordre du radian.

L’enregistrement de la figure de diffraction ne donne cependant accès qu’au module de la transformée de Fourier, on perd l’information sur la phase<sup>5</sup>. La transformée de Fourier inverse n’est donc pas l’image directe des atomes, mais seulement la valeur moyenne temporelle du corrélateur spatial densité-densité.

Néanmoins, l’existence d’un ordre à longue portée simplifie beaucoup la figure de diffraction. Ceci impose des contraintes suffisantes pour pouvoir en déduire la structure cristallographique d’un matériau, sans connaître la phase<sup>6</sup>. En physique du solide, les rayons X sont ainsi un outil idéal pour observer la matière ordonnée à l’échelle atomique présentant une symétrie de translation discrète : les cristaux.

Les cristaux sont constitués d’arrangements périodiques d’atomes, que l’on nomme réseaux de Bravais. Pour décrire un cristal réel, on considère que chaque nœud du réseau est occupé soit par un atome, soit par un motif constitué d’un groupe d’atomes. L’association d’un réseau et d’un motif constitue une description complète, mais non unique<sup>7</sup>, du cristal réel. La section suivante décrit la diffusion des rayons X par un atome, avant d’aborder la diffraction par un cristal dans la section d’après.

## 2.1.2 Diffusion classique et influence de la polarisation

Considérons la diffusion d’un photon X par un atome, dans un référentiel où l’atome est au repos, cf. Fig. 2.1. Classiquement, l’intensité diffusée totale est donnée par la formule de la *diffusion Thomson* établie pour un électron libre. Celle-ci se décompose en une partie cohérente (*Rayleigh*) et une partie

2. La limite de diffraction n’est pas infranchissable, il est par exemple possible de l’outrepasser avec les techniques en champ proche telles que le microscope à effet tunnel (résolution atomique), ou en champ lointain avec la microscopie de fluorescence STED ( $\approx 6$  nm [100]).

3. Dans un microscope à transmission et dans les bonnes conditions, il est possible d’atteindre la résolution atomique 0.8 Å [123].

4. Des résolutions de 100 Å ont été démontrées [21].

5. Néanmoins, des techniques holographiques ou interférométriques ont récemment permis de résoudre ce problème de phase dans certains cas, et ainsi de reconstruire directement l’image tridimensionnelle de la maille d’un cristal [110, 118–120].

6. Cependant, l’interprétation peut rapidement devenir complexe si le motif diffractant contient beaucoup d’atomes. Résoudre la structure d’une protéine à partir de sa figure de diffraction constitue un domaine de recherche très actif aux succès impressionnants, comme par exemple la résolution de la structure du ribosome [106], pourtant formée de plusieurs dizaines de milliers d’atomes.

7. Un exemple classique : soit un cristal constitué d’un réseau cubique centré, et d’un atome situé exactement en chaque nœud du réseau, c’est-à-dire en  $(0, 0, 0)$ . Ce cristal peut aussi être décrit par un réseau cubique simple avec 2 atomes par nœud : l’un en position  $(0, 0, 0)$ , l’autre en position  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  (en unité des vecteurs élémentaires qui relient chaque nœud du réseau).

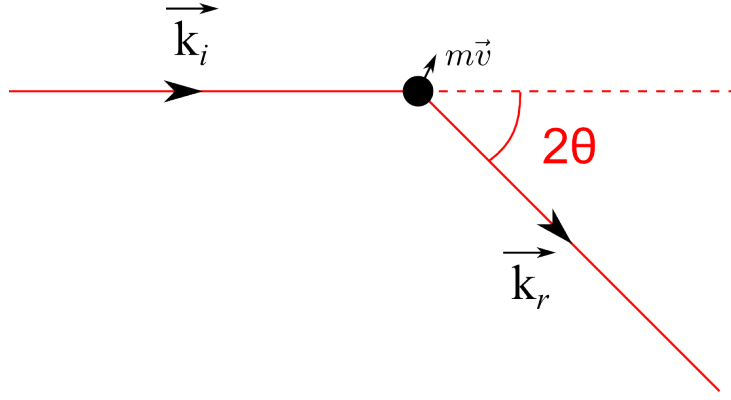


FIGURE 2.1 – Un photon  $X$  de vecteur d'onde incident  $\vec{k}_i$ , est diffusé par un atome (disque noir). Le vecteur d'onde du photon après la collision est  $\vec{k}_r$ . Lors d'une collision élastique, l'impulsion acquise par l'atome correspond à une très faible perte d'énergie pour le photon.

incohérente (Compton).

$$I_{\text{Thomson}} = \underbrace{I_{\text{Rayleigh}}}_{\text{élastique}} + \underbrace{I_{\text{Compton}}}_{\text{inélastique}} \quad (2.1)$$

Rayleigh : le photon est diffusé élastiquement. Dans un choc classique cela signifie que l'énergie cinétique est conservée. Pour un photon cela signifie que son énergie incidente n'est pas dissipée dans des degrés de liberté internes (comme une transition électronique de l'atome) lors de la collision. Ainsi le photon cède une partie de son énergie seulement sous forme d'énergie cinétique acquise par l'atome entier. Mais à cause de la conservation de l'impulsion et de la masse de l'atome, l'énergie perdue par le photon est très faible, et totalement négligeable pour un cristal. C'est pourquoi on considère usuellement que le photon conserve son énergie lors d'une diffusion élastique<sup>8</sup>. Ainsi la lumière diffusée élastiquement possède la même longueur d'onde que le rayonnement incident, avec un retard de phase déterminé.

Compton : le photon est diffusé inélastiquement. Il cède de l'énergie à un degré de liberté interne lors de la collision (par exemple transition électronique dans un atome, ou modes d'excitation collective dans un cristal). La lumière diffusée inélastiquement a une longueur d'onde supérieure.

Le calcul de Thomson prédit que l'intensité de la lumière diffusée, par unité d'angle solide, varie avec l'angle de diffusion comme

$$I_{\text{Thomson}} = I_0 r_e^2 [\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel} \cos^2(2\theta)] \quad (2.2)$$

où  $I_0$  est l'intensité du faisceau incident,  $r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \approx 2.8 \times 10^{-15}$  m est le rayon classique de l'électron, et où  $\alpha_{\perp}$  et  $\alpha_{\parallel}$  sont les taux de polarisation de la lumière incidente, respectivement perpendiculaire et parallèle au plan contenant les rayons incident et diffusé, cf. Fig. 2.2. Ce calcul de Thomson est purement

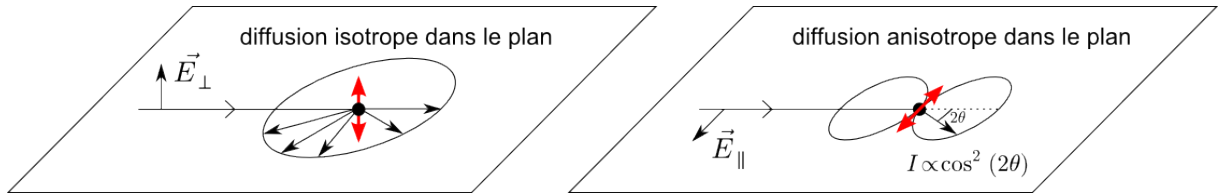


FIGURE 2.2 – La lumière incidente induit un dipôle oscillant (en rouge), d'axe parallèle à la direction de polarisation. Un dipôle oscillant ne rayonne pas selon son axe.

8. En toute rigueur le photon échange toujours de l'énergie lors de la collision. Dans le référentiel du laboratoire, la distinction entre inélastique et élastique provient de la différence entre les relations de dispersion, par exemple :  $E = \frac{p^2}{2M}$  pour un atome, et  $E = pc_{\text{son}}$  pour un phonon acoustique. D'après les lois de conservation, l'impulsion maximale transférée par le photon est  $2p_{\gamma} = 2\frac{E_{\gamma}}{c}$ . Si la cohérence spatiale du faisceau est de 10 atomes, l'énergie maximale perdue par un photon, par réflexion sur un ensemble de  $10^3$  atomes de masse atomique  $A = 10$ , vaut  $\frac{\Delta E_{\gamma}}{E_{\gamma}} = \frac{2E_{\gamma}}{Mc^2} \approx 10^{-9}$ , avec  $E_{\gamma} = 10$  keV. Tandis que par réflexion avec création d'un phonon acoustique, celle-ci vaut  $\frac{\Delta E_{\gamma}}{E_{\gamma}} = 2\frac{c_{\text{son}}}{c} \approx 10^{-5}$ .

classique, mais il prédit correctement l'intensité diffusée totale (élastique+inélastique) par électron [148]. Il permet aussi d'expliquer intuitivement la correction due à la polarisation de la lumière incidente [ $\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel} \cos^2(2\theta)$ ], qu'on appelle *facteur de polarisation*. La dépendance angulaire provient simplement du fait que la lumière incidente induit un dipôle oscillant, d'axe parallèle à la direction de polarisation, or un dipôle oscillant ne rayonne pas selon son axe.

Dans la diffusion inélastique, l'échange d'énergie rend la phase du photon aléatoire. En raison de l'incohérence, l'intensité diffusée inélastiquement par  $N$  atomes croît linéairement avec  $N$ . Au contraire, dans la diffusion élastique, les  $N$  atomes sont en condition d'interférence, donc on somme les amplitudes de diffusion élastique, et l'intensité diffusée élastiquement croît comme  $N^2$ . Ceci explique la prédominance de la diffusion élastique pour un cristal.

### 2.1.3 Diffraction élastique des rayons X par un cristal : théorie cinématique

Lorsqu'un atome diffuse élastiquement un photon X, l'onde réfléchie est cohérente. Si la probabilité de cette diffusion élastique est faible et que le cristal est suffisamment petit, on suppose que la diffusion multiple est négligeable. On considère alors que le photon diffusé ressort du cristal sans interagir une seconde fois. Cette approximation est le cadre de la *théorie cinématique de la diffusion élastique*.

En revanche, si le cristal est véritablement sans défaut à l'échelle du « libre parcours moyen » du photon (selon le matériau et la longueur d'onde, il peut varier de quelques micromètres à plusieurs mètres), on peut observer des diffusions élastiques multiples et *cohérentes*. Les faisceaux diffusés et incidents interfèrent alors de façon non triviale, c'est l'objet de la *théorie dynamique de la diffusion*. Ceci peut conduire à une réflexion quasi totale du faisceau incident si l'on se place dans les conditions de réflexion de Bragg.

Les cristaux réels sont généralement en bon accord avec la *théorie cinématique*. Ceci est dû à la micro-structure du cristal réel, qui est, sauf exception, constitué d'une mosaïque de petits domaines (de l'ordre de la centaine de nanomètres) mono-cristallins, légèrement désalignés les uns par rapport aux autres. Ces petits blocs agissent comme des petits cristaux indépendants les uns des autres, dont on somme les intensités diffusées et non les amplitudes.

L'amplitude de l'onde diffusée est calculée selon le principe d'Huygens-Fresnel : l'amplitude de l'onde diffusée est la somme de celles des ondes sphériques émises par chaque centre diffuseur. Cela conduit, pour certaines directions, à des interférences constructives.

#### Approche de Bragg

Bragg fut le premier à dériver une condition pour observer des interférences constructives. Considérons un empilement périodique de plans atomiques, séparés par une distance  $d$  et irradiés par des rayons X de longueur d'onde  $\lambda$ , cf. Fig. 2.3. Bragg suppose que les rayons X sont réfléchis comme par un miroir (*i.e.*

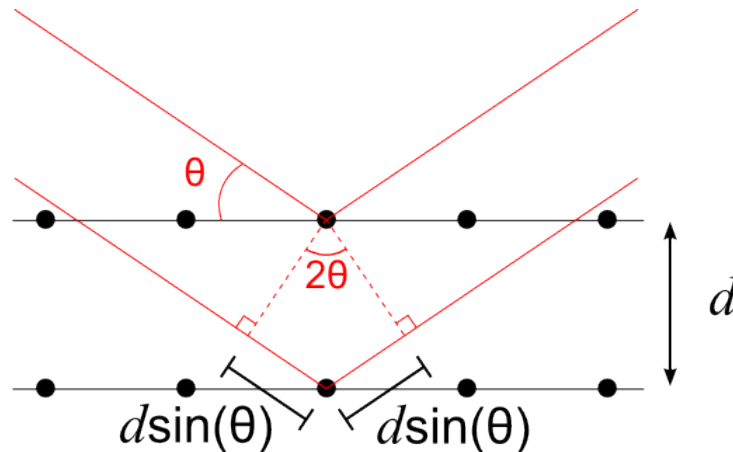


FIGURE 2.3 – Différence de chemin optique entre deux rayons formant un angle  $\theta$  avec les plans cristallins. Chaque disque noir représente un atome, les plans cristallins sont séparés par une distance  $d$ .

symétriquement par rapport à l'axe perpendiculaire aux plans). Sous cette hypothèse, la condition pour

observer des interférences constructives est la suivante : la différence de chemin optique entre le trajet des rayons réfléchis par deux plans consécutifs doit être un multiple de la longueur d'onde. C'est ce que résume la formule de Bragg

$$\delta = 2 \times d \sin(\theta) = m\lambda \quad (2.3)$$

où  $m$  est un entier. En théorie, l'indice optique  $n$  du milieu devrait apparaître, mais pour les rayons X l'indice optique des matériaux est très proche de 1 (sauf à proximité des seuils d'absorption atomique).

### Approche de Von Laue et espace réciproque

Von Laue proposa une autre approche, sans l'hypothèse de Bragg sur la réflexion des rayons. Il considère deux rayons réfléchis élastiquement, par deux atomes distants de  $d$ , Fig. 2.4. Les vecteurs d'onde incidents et réfléchis sont respectivement  $\vec{k}_i = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{e}_i$  et  $\vec{k}_r = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{e}_r$ .

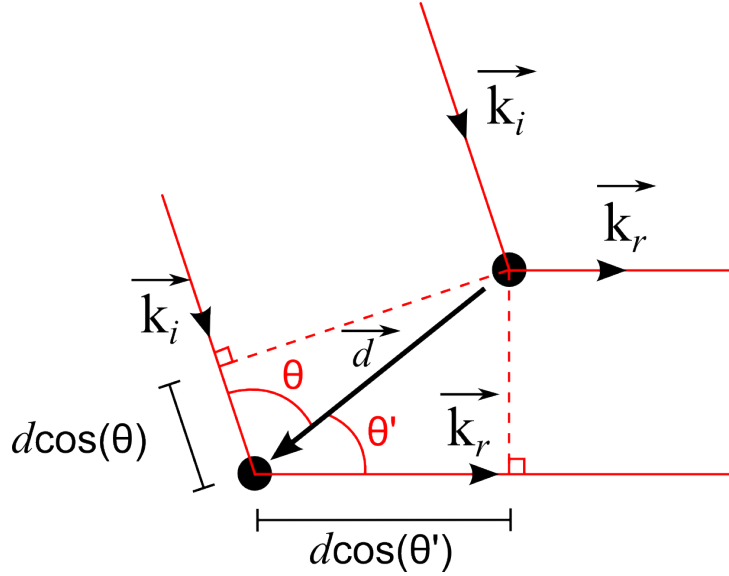


FIGURE 2.4 – Différence de chemin optique entre les rayons réfléchis par deux atomes distants de  $d$ .

De nouveau, la condition pour que les deux rayons interfèrent constructivement, est que la différence de chemin optique soit un multiple de la longueur d'onde

$$\delta = d \cos(\theta) + d \cos(\theta') = \vec{d} \cdot (\vec{e}_i - \vec{e}_r) = m\lambda \quad (2.4)$$

où  $m$  est un entier quelconque. Cette formule est générale, et s'étend immédiatement au cas d'un cristal. Les atomes sont répartis sur un réseau de Bravais  $\mathbf{R}$ , et pour que les rayons diffusés par l'ensemble des atomes interfèrent constructivement, il faut que cette condition soit vérifiée pour tous les vecteurs du réseau  $\mathbf{R}$ . Ceci conduit à

$$\forall \vec{R} \in \mathbf{R}, \quad \vec{R} \cdot (\vec{e}_i - \vec{e}_r) = m\lambda \quad (2.5)$$

que l'on peut simplement réécrire

$$\forall \vec{R} \in \mathbf{R}, \quad \vec{R} \cdot (\vec{k}_i - \vec{k}_r) = 2\pi m \quad (2.6)$$

on aboutit alors à la condition de Von Laue

$$\forall \vec{R} \in \mathbf{R}, \quad e^{i\vec{R} \cdot (\vec{k}_i - \vec{k}_r)} = 1 \quad (2.7)$$

on peut montrer que l'ensemble des vecteurs  $(\vec{k}_i - \vec{k}_r)$  qui respectent cette condition constitue aussi un réseau de Bravais, c'est le *réseau réciproque*. Pour observer des interférences constructives, et donc un pic de diffraction, il faut que  $(\vec{k}_i - \vec{k}_r)$  soit un vecteur du réseau réciproque. Les réseaux réciproques associés à chaque réseau de Bravais sont présentés de façon exhaustive dans les tables de l'Union Internationale de Cristallographie [62, 63].



Par convention, le repère d'un réseau de Bravais est noté  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ , tandis que celui du réseau réciproque est noté  $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$ . Tout vecteur  $\vec{Q}$  de l'espace réciproque peut se décomposer sur cette base

$$\vec{Q} = h.\vec{a}^* + k.\vec{b}^* + l.\vec{c}^* \quad (2.8)$$

Usuellement, on représente un vecteur de l'espace réciproque par ses composantes  $(h, k, l)$ , appelées *indices de Miller*.

## Facteur de structure

L'application du principe d'Huygens-Fresnel et des raisonnements géométriques précédents permet de prédire correctement les directions de diffraction associées à chaque réseau cristallin. Mais pour aller plus loin et prédire l'intensité diffusée dans chacun de ces pics de diffraction, la mécanique quantique est nécessaire. Elle montre en particulier que la notion de position est floue. On introduit plutôt une fonction d'onde  $\psi_j$  qui donne seulement la densité  $|\psi_j(\vec{r})|^2$  de probabilité de présence d'un électron autour d'un noyau atomique. Chaque élément de volume  $d^3\vec{r}$  se comporte comme s'il contenait en moyenne une densité d'électron  $|\psi_j(\vec{r})|^2$ . Maintenant que l'on dispose d'une description de l'élément diffusant, on peut appliquer entièrement le principe d'Huygens-Fresnel. L'intensité diffusée élastiquement par unité d'angle solide s'écrit alors

$$I_{\text{él}} \cong |f|^2 I_{\text{Thomson}} \quad (2.9)$$

où  $f$  est appelé *facteur de structure* et se compose des termes suivants

$$f = \sum_{j=1}^N f_j \quad \text{et} \quad f_j = \iiint |\psi_j(\vec{r})|^2 e^{-i\frac{2\pi}{\lambda}(\vec{e}_r - \vec{e}_i) \cdot \vec{r}} d^3\vec{r} \quad (2.10)$$

L'indice  $j$  dénote les  $N$  électrons présents dans le cristal, pas nécessairement sur des atomes différents,  $\vec{e}_r$  et  $\vec{e}_i$  sont les vecteurs élémentaires des faisceaux diffusé et incident. On pose  $\vec{Q} = \frac{2\pi}{\lambda}(\vec{e}_r - \vec{e}_i)$

Pour un cristal on peut supposer  $N \gg 1$ , et l'on peut aussi utiliser les symétries du réseau de Bravais du cristal, noté  $\mathbf{R}$ , pour factoriser l'expression du facteur de structure

$$f = \left( \sum_{j \in 1\text{maille}} f_j \right) \cdot \left( \sum_{\vec{R} \in \mathbf{R}} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{R}} \right) \quad (2.11)$$

On retrouve la condition de Von Laue : le deuxième facteur est non nul, seulement si  $\vec{Q} = \frac{2\pi}{\lambda}(\vec{e}_r - \vec{e}_i)$  est un vecteur du réseau réciproque. Cela impose les conditions de réflexions générales :  $\vec{Q} = \frac{2\pi}{\lambda}(\vec{e}_r - \vec{e}_i) = h.\vec{a}^* + k.\vec{b}^* + l.\vec{c}^*$  avec  $h, k, l$  entiers. Et s'il y a plusieurs atomes dans la maille primitive du cristal, le premier facteur peut donner lieu à des extinctions supplémentaires. J'ai utilisé par exemple le programme de cristallographie *DIAMOND* qui calcule le facteur de structure pour  $h, k, l$  entiers :

$$f(h, k, l) = \sum_{j \in 1\text{maille}} f_j = \sum_{j \in \text{maille primitive}} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j} \iiint |\psi_j(\vec{r} - \vec{r}_j)|^2 e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}} d^3\vec{r} \quad (2.12)$$

où  $f_j$  est le produit de la transformée de Fourier de la distribution spatiale du  $j$ -ème électron, qu'on appelle *facteur de forme atomique*, multiplié par un facteur de phase  $e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j}$  qui tient compte du fait que le  $j$ -ème électron est centré autour du noyau situé en  $\vec{r}_j$ .

Si le cristal et le faisceau ne sont pas parfaitement cohérents spatialement, le facteur de structure ne peut être réduit par symétrie à une somme sur la maille primitive. Il est alors nécessaire de calculer le facteur de structure en moyennant sur une somme de mailles primitives dont le nombre de termes représente la cohérence spatiale du faisceau ou du cristal. Pour cela j'ai utilisé le programme *DISCUS* [93], qui calcule ces sommes de façon optimisée.

La transformée de Fourier de  $|\psi_j(\vec{r})|^2$  varie notablement à l'échelle des variations usuelles de  $(h, k, l)$  (*i.e.* quelques unités ou dizaines d'unités), car l'extension spatiale des fonctions d'onde électroniques est similaire au pas du réseau cristallin<sup>9</sup>.

9. C'est inévitable car c'est le recouvrement des orbitales électroniques qui fait la cohésion du cristal. En revanche, des neutrons de longueur d'onde environ  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$  permettent aussi de sonder le réseau cristallin, de la même façon que les rayons X. Mais les neutrons sont sensibles aux noyaux atomiques et non aux électrons. En conséquence, pour les neutrons l'extension spatiale de  $|\psi_j(\vec{r})|^2$  correspond à celle du noyau atomique, dont le diamètre est de l'ordre du femtomètre  $= 10^{-15} \text{ m}$ . La fonction d'onde se réduit alors quasiment à une fonction delta centrée sur le noyau  $|\psi_j(\vec{r})|^2 \propto \delta(\vec{r} - \vec{r}_j)$ , et l'intégration du facteur de forme atomique est immédiate.

À cause des propriétés de la transformée de Fourier, une structure étendue (par rapport à la longueur d'onde) dans l'espace réel, donne une figure de diffraction compacte dans l'espace réciproque. Ainsi, la figure de diffraction d'une ouverture est d'autant plus grande, que la taille de l'ouverture diminue et tend vers la longueur d'onde. De même, les électrons qui ont le plus d'importance pour les rayons X sont ceux dont la fonction d'onde est la plus compacte, c'est-à-dire les électrons de cœur. Au contraire, les électrons de valence ont à priori une contribution importante surtout aux petits angles  $\theta$ .

Le calcul du facteur de forme atomique est d'autant plus ardu que l'élément est lourd, car les orbitales atomiques sont plus complexes. Mais on peut obtenir des tables de référence des facteurs de forme atomique, avec leur dépendance dans l'espace réciproque, en combinant les tables de l'International Union of Crystallography (IUCr) [11], qui donnent la dépendance angulaire, et celles du National Institute of Standards and Technology (NIST) [20, 158, 159], qui donnent les corrections à apporter en fonction de la longueur d'onde. Chantler *et al.* [159] fournissent des explications détaillées sur la façon de procéder et les corrections à prendre en compte.

Ceci permet d'obtenir les dépendances du facteur de forme en fonction de l'angle de diffusion et de la longueur d'onde du rayonnement incident, telles que celles présentées Fig. 2.5. Sur le panneau de droite, la présence de seuils est bien visible, ils sont dus aux niveaux d'énergie des électrons de cœur, comme je l'avais mentionné dans l'introduction. Sur le panneau de gauche, on note que les valeurs du facteur de forme atomique sont données seulement en fonction de  $\frac{\sin(\theta)}{\lambda}$ . A priori, les différentes symétries ( $s, p, d, f \dots$ ) des orbitales électroniques devraient pourtant conduire à une dépendance complexe du facteur de forme atomique en fonction de  $(h, k, l)$ . Mais ces tables ont recours à l'approximation de Thomas-Fermi : la

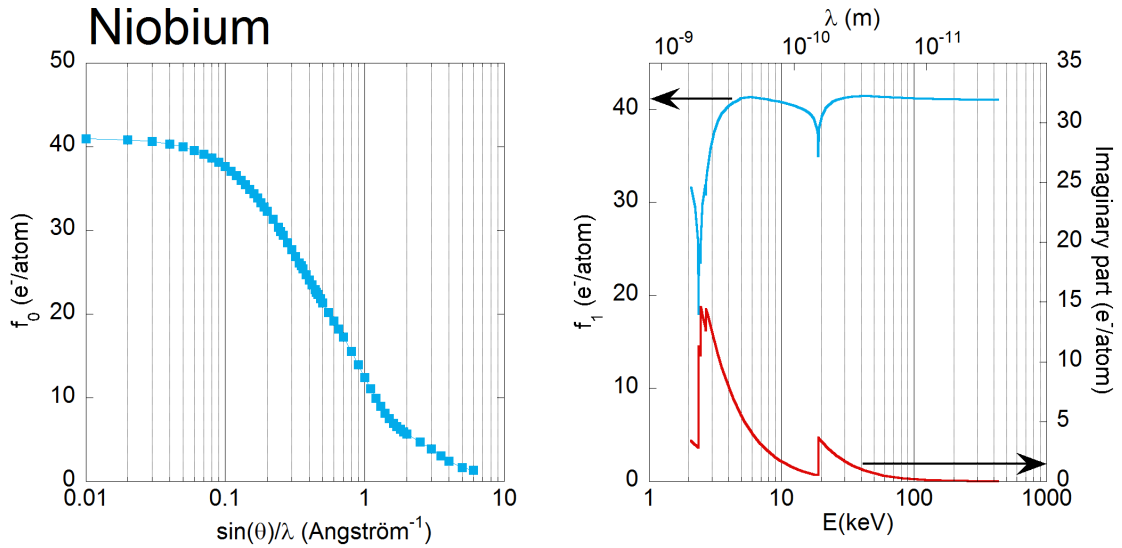


FIGURE 2.5 – Le panneau de gauche présente la dépendance angulaire de la partie réelle du facteur de forme atomique du niobium, d'après les tables de l'IUCr [11]. Le panneau de droite présente la correction à ajouter à la partie réelle en fonction de la longueur d'onde  $Re(f) = f_0(\sin(\theta)/\lambda) + f_1(\lambda)$ , ainsi que la partie imaginaire (déphasage), d'après les tables du NIST [158].

distribution de charge est approximée à une distribution de symétrie sphérique. Or, pour une fonction d'onde  $\psi_j$  de symétrie sphérique, le facteur de forme atomique ne dépend plus que de  $\frac{\sin(\theta)}{\lambda}$  :

$$f_j = \int_0^\infty |\psi_j(r)|^2 \frac{\sin\left(4\pi \frac{\sin(\theta)}{\lambda} r\right)}{4\pi \frac{\sin(\theta)}{\lambda} r} 4\pi r^2 dr \quad (2.13)$$

Bien que seules les orbitales  $s$  ont véritablement une symétrie sphérique, empiriquement la différence est faible, et c'est d'autant plus vrai pour un spectre de poudre.

La correspondance entre  $\frac{\sin(\theta)}{\lambda}$  et les indices  $(h, k, l)$  s'obtient d'après la conservation de l'énergie et

de l'impulsion comme l'illustre la Fig. 2.6.

$$\frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda} = 2\|\vec{k}\| \sin(\theta) = \|\vec{Q}\| = \|h.\vec{a}^* + k.\vec{b}^* + l.\vec{c}^*\| \quad (2.14)$$

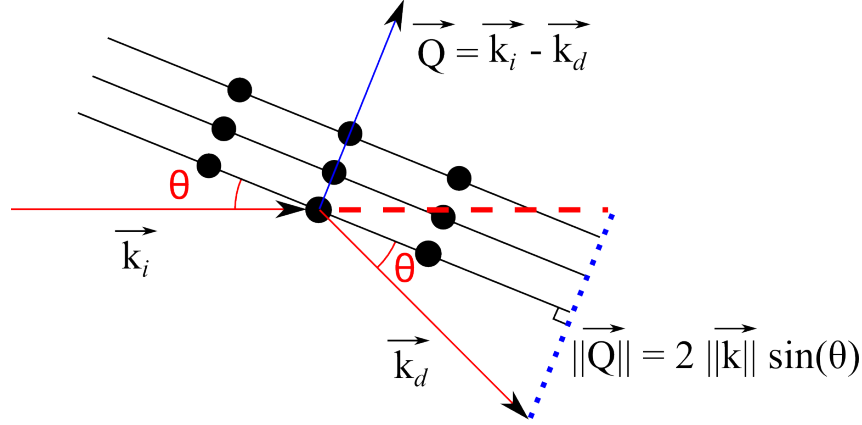


FIGURE 2.6 – Conservation de l'énergie et de l'impulsion lors de la diffusion élastique sur un cristal. Le photon transfère de l'impulsion sans perte d'énergie, car le cristal est supposé infiniment massif.

### Cohérence spatiale et mosaïcité

Dans le cas d'un cristal infini, et d'une source X parfaitement cohérente spatialement et temporellement, le calcul de l'intensité diffusée, Éq. 2.11, conduit à des pics de Bragg en fonction delta de Dirac

$$I_{\text{él}} = I_{\text{Thomson}} \times \left| \sum_{j \in \text{maille}} f_j \right|^2 \times \sum_{h,k,l} \delta \left( \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{e}_d - \vec{e}_i) - h.\vec{a}^* - k.\vec{b}^* - l.\vec{c}^* \right) \quad (2.15)$$

En réalité, le cristal a toujours une taille finie. La somme dans l'Éq. 2.11 ne porte donc pas sur l'ensemble du réseau de Bravais, mais sur un volume fini de cristal. Ceci produit des pics de Bragg de largeur finie. La largeur de ces pics est inversement proportionnelle au volume de cristal sur lequel l'onde diffusée est cohérente. Il peut être limité soit par la cohérence du faisceau incident<sup>10</sup>, soit par la cohérence spatiale du cristal (la mosaïcité).

Si on considère un volume de cohérence spatiale contenant  $N_a \times N_b \times N_c$  atomes suivant les axes cristallographiques, l'Éq. 2.11 devient

$$I_{\text{él}} = I_{\text{Thomson}} \times \left| \sum_{j \in \text{maille}} f_j \right|^2 \times \sum_{h,k,l} \left( \frac{\sin^2(\pi N_a h)}{\sin^2(\pi h)} + \frac{\sin^2(\pi N_b k)}{\sin^2(\pi k)} + \frac{\sin^2(\pi N_c l)}{\sin^2(\pi l)} \right) \quad (2.16)$$

Les pics de Bragg ont donc un volume approximativement de  $1/(N_a \times N_b \times N_c)$  en unité  $(h, k, l)$ , qui renseigne sur la cohérence du faisceau et du cristal.

### Sphère d'Ewald et facteur de Lorentz

Le faisceau incident n'est pas parfaitement parallèle (cohérence spatiale), et le cristal possède une certaine mosaïcité : distribution angulaire de petits blocs monocristallins due aux défauts. Lorsque la sphère d'Ewald traverse un pic de Bragg, pendant une rotation du cristal ( $\omega$ -scan), l'intensité intégrée totale du pic est déformée géométriquement, selon l'endroit où le pic traverse la sphère. La correction à apporter est appelée *facteur de Lorentz*, elle est plus ou moins compliquée selon la géométrie de diffraction (voir la table 6.2.1.1 de la Réf. [69]).

10. La cohérence spatiale transverse du faisceau définit une limite supérieure au volume de cristal diffractant de façon cohérente. La cohérence temporelle réduit encore ce volume en limitant la différence de chemin optique, ce qui est critique en particulier aux ordres de réflexion élevés.

## Facteur de Debye-Waller

Dans un cristal, les atomes oscillent continuellement autour de leur position d'équilibre sous l'effet de l'agitation thermique. En conséquence, une structure réelle est caractérisée à la fois par la position moyenne des atomes, mais aussi par leur déplacement quadratique moyen autour de cette position (et éventuellement les moments d'ordre supérieur). Ces déplacements aléatoires se distinguent du désordre : en effet, ils ne conduisent pas à élargir les pics de Bragg car ils ne modifient pas la position moyenne des atomes. En revanche, ils réduisent<sup>11</sup> l'intensité intégrée des pics de Bragg. Ils apparaissent dans les calculs de facteur de structure sous la forme d'un facteur  $e^{-W}$  appelé : facteur de Debye-Waller.

### 2.1.4 Diffusion inélastique des rayons X par un cristal

La diffusion élastique des rayons X renseigne sur l'ordre statique : homogénéité du cristal, orientation cristallographique, position et nature des atomes. En revanche elle ne fournit aucune information dynamique, sur les excitations possibles du système. C'est tout l'objet de la diffusion inélastique.

#### Conservation de l'énergie-impulsion

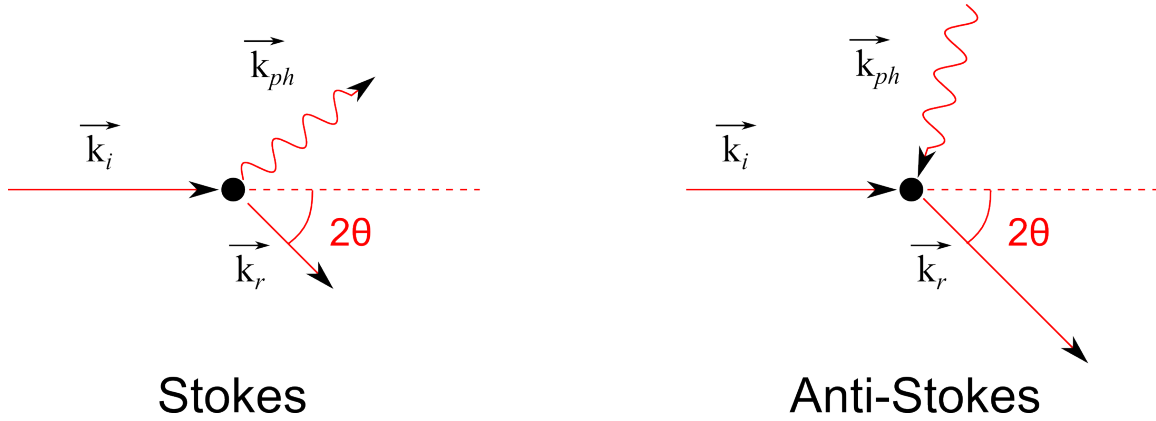


FIGURE 2.7 – Illustration de la conservation de l'énergie et de l'impulsion lors de la diffusion inélastique d'une particule avec création d'un phonon et perte d'énergie, phénomène dit Stokes, ou absorption d'un phonon et gain d'énergie, phénomène dit Anti-Stokes.

Parmi les différentes excitations de la matière, la diffusion inélastique est utilisée notamment pour mesurer la dispersion des phonons, i.e l'énergie et l'impulsion des modes de vibration collective des atomes. Le principe de la mesure repose sur la conservation de l'énergie et de l'impulsion lorsque le rayonnement incident d'énergie  $E_i$  et d'impulsion  $\vec{p}_i = \hbar\vec{k}_i$  est réfléchi, avec création (phénomène dit *Stokes*) ou absorption d'un phonon (phénomène dit *Anti-Stokes*), Fig. 2.7. En supposant que la probabilité d'interaction est suffisamment faible, le rayonnement ne subit pas de diffusion multiple et ressort avec une énergie  $E_d$  et une impulsion  $\vec{p}_d = \hbar\vec{k}_d$ . Les règles de conservation s'écrivent simplement

$$E_i = E_d \pm E_{ph} \quad (2.17)$$

$$\vec{k}_i = \vec{k}_d \pm \vec{Q}_{ph} \quad (2.18)$$

où le signe  $+$  correspond au processus Stokes, et  $-$  à l'Anti-Stokes. La connaissance de  $E_i$  et  $\vec{k}_i$  et la mesure de  $E_d$  et  $\vec{k}_d$  permettent d'en déduire l'énergie et l'impulsion du phonon.

#### Approximation adiabatique

Il existe principalement deux types de rayonnement qui permettent d'interagir avec un phonon : les photons et les neutrons. Un phonon est une oscillation collective de plusieurs atomes, et au niveau de chaque atome on considère que l'oscillation déplace l'atome rigidement : noyau et nuage des électrons de

11. Et en vertu des lois de conservation, ce poids spectral prélevé aux pics de Bragg est redistribué aux phonons à l'origine de l'agitation thermique.

cœur se déplacent de concert. Le photon X interagit habituellement avec le nuage électronique, tandis que le neutron interagit avec le noyau.

Mais, avec une très bonne approximation, on peut généralement considérer que le nuage d'électrons suit instantanément le mouvement relativement lent du noyau ( $\approx 10^{-14}$  s), sans modification de la population des niveaux d'énergie électronique : c'est *l'approximation adiabatique*. Au premier chapitre, nous avons vu que cela était lié au fait que l'électron est environ 2000 fois plus léger que le noyau. Ceci explique que les rayons X, qui sondent la densité électronique, et les neutrons, qui sondent la densité nucléaire, sont généralement en bon accord pour la mesure du spectre de phonons.

## Relations de dispersion

Les domaines d'énergie-impulsion des photons et des neutrons sont bien distincts. Leurs relations de dispersion (relation énergie-impulsion) sont en effet très différentes :

$$\text{Neutrons : } E_i = \frac{p_i^2}{2M_n} = \frac{h^2}{2M_n\lambda^2} \text{ soit } E[\text{meV}] \approx \frac{81.8}{(\lambda[\text{\AA}])^2}$$

$$\text{Photons : } E_i = \hbar p_i c = \frac{hc}{\lambda} \text{ soit } E[\text{keV}] \approx \frac{12.4}{\lambda[\text{\AA}]}$$

Pour un phonon en milieu ou en bord de zone de Brillouin, la valeur du vecteur d'onde est typiquement de  $1 \text{\AA}^{-1}$  et l'énergie est de l'ordre de la dizaine de meV. La Fig. 2.8 montre que les neutrons ont une gamme d'énergie-impulsion tout à fait comparable. Ainsi, la diffusion inélastique des neutrons (en anglais Inelastic Neutron Scattering, INS) est la sonde historique et privilégiée pour mesurer les spectres de phonons depuis les années 1960.

En comparaison, les photons ont une énergie semblable à celle des phonons dans une gamme de vecteurs d'onde beaucoup plus basse, correspondant à l'infrarouge : environ  $1000 \text{ cm}^{-1}$  soit  $10^{-5} \text{\AA}^{-1}$ . Cette valeur est clairement négligeable devant  $1 \text{\AA}^{-1}$ , et il est donc seulement possible d'exciter/absorber des phonons en centre de zone de Brillouin. C'est le domaine de la *diffusion Raman*, pour les phonons optiques, et de la *diffusion Brillouin*, pour les phonons acoustiques.

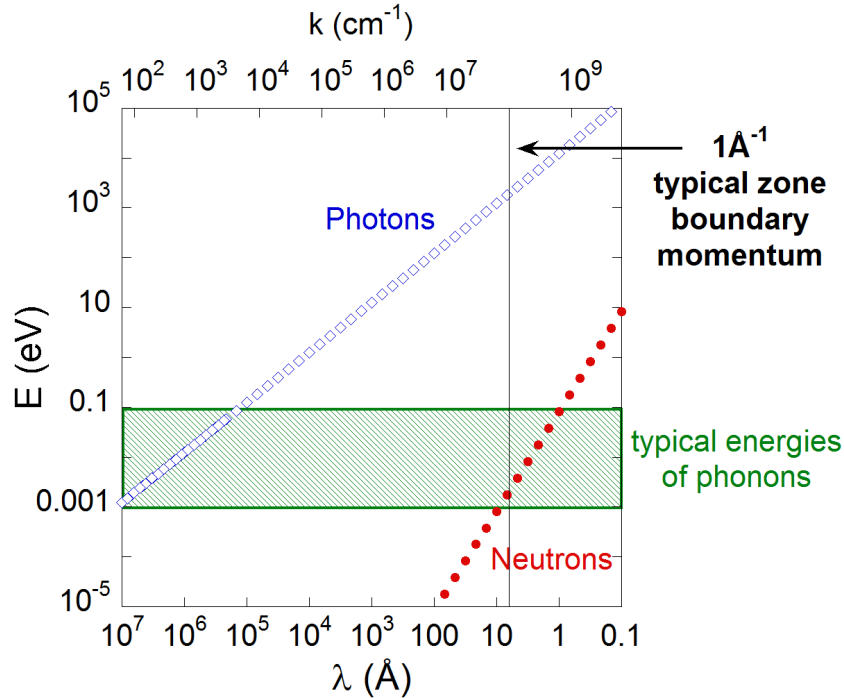


FIGURE 2.8 – Relations de dispersion énergie-impulsion des photons et des neutrons comparées au domaine d'énergie-impulsion des phonons.

À cause de la conservation de l'énergie et de l'impulsion, pour mesurer la dispersion des phonons jusqu'en bord de zone de Brillouin, il faut travailler avec des photons dont l'impulsion incidente est au

moins similaire à l'impulsion d'un phonon de bord de première zone. Cela correspond à un vecteur d'onde de l'ordre de  $1 \text{ \AA}^{-1}$ , i.e à un photon X de 2 keV, tandis que l'énergie du phonon émis ou absorbé est dans la gamme 0 – 100 meV. Autrement dit, il faut pouvoir mesurer l'énergie d'un photon de l'ordre du keV avec une résolution de quelques meV, soit une résolution relative de l'ordre de  $10^{-7}$  !

Mesurer une telle variation relative, dans ce domaine de longueur d'onde, a pendant longtemps constitué un défi expérimental. En effet, les moyens de production usuels, comme les tubes à rayons X, génèrent des faisceaux polychromatiques. Il est donc nécessaire d'ajouter des monochromateurs, qui permettent de réduire l'incertitude relative, sur l'énergie du faisceau incident, jusqu'à  $10^{-7}$ . Mais cette filtration se fait au détriment de l'intensité. Pour un tube à rayons X, dont l'émission se fait dans un grand angle solide, le flux du faisceau monochromaté devient alors si faible que le temps de mesure est rédhibitoire. Mais l'avènement des synchrotrons, où le cône d'émission est très resserré, a permis un gain de flux considérable, et les premières mesures de diffusion inélastique des rayons X sont ainsi devenues possibles dans les années 1980<sup>12</sup>.

### Section efficace de diffusion

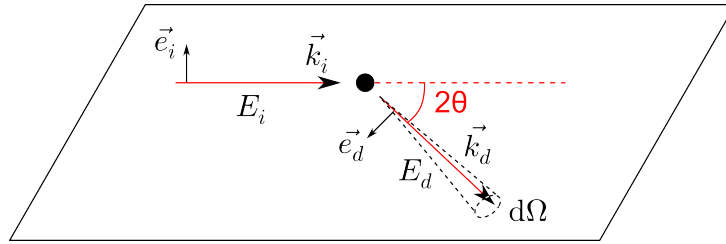


FIGURE 2.9 – Un rayonnement incident de vecteur d'onde  $\vec{k}_i$ , d'énergie  $E_i$  et polarisé selon  $\vec{e}_i$  est diffusé dans un angle solide  $d\Omega$ , avec un vecteur d'onde  $\vec{k}_d$ , une énergie  $E_d$  et polarisé selon  $\vec{e}_d$ .

Dans un phénomène de diffusion inélastique avec un phonon, un rayonnement incident de vecteur d'onde  $\vec{k}_i$ , d'énergie  $E_i$  et polarisé selon  $\vec{e}_i$  est diffusé dans un angle solide  $d\Omega$  avec un vecteur d'onde  $\vec{k}_d$ , polarisé selon  $\vec{e}_d$  et avec une énergie  $E_d = \hbar\omega_d$  définie à  $d\omega_d$  près. La probabilité d'un tel événement est donnée par la section efficace différentielle de diffusion d'un photon X par un phonon.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega d\omega_d} \cong \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \times S(\vec{Q}, \omega) \quad (2.19)$$

En se restreignant à la diffusion électron-photon traitée dans une théorie de perturbation au premier ordre, et en négligeant la partie magnétique, le premier facteur se réduit à la section efficace de Thomson

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = r_e^2 (\vec{e}_i \cdot \vec{e}_d)^2 \cdot \left( \frac{E_d}{E_i} \right) \quad (2.20)$$

où  $r_e$  est le rayon classique de l'électron. On retrouve les règles de polarisation entre les faisceaux incident et diffusé, évoquées précédemment. Quant à la fonction de diffusion  $S(\vec{Q}, \omega)$ , elle correspond à la transformée de Fourier, temporelle et spatiale, de la fonction de corrélation de la densité électronique  $\langle \rho\rho \rangle(\vec{r}, t)$ . Cette dernière décrit la corrélation entre la densité électronique en  $\vec{r}'$  à l'instant  $t'$ , et la densité en  $\vec{r} + \vec{r}'$  à l'instant  $t' + t$ , moyenné sur  $\vec{r}'$  et  $t'$  [125]. Pour un processus à un phonon, d'après Burkel [12], elle s'écrit

$$S(\vec{Q}, \omega) = G(Q, j) \cdot F(\omega, T, \vec{Q}, m) \quad (2.21)$$

où  $G(Q, m)$  est le *facteur de structure dynamique*

$$G(Q, m) = \left| \sum_j^{\text{maille primitive}} f_j(\vec{Q}) \cdot e^{-W_j} \left[ \vec{Q} \cdot \vec{\epsilon}_j(\vec{Q}, m) \right] \sqrt{M_j} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j} \right|^2 \quad (2.22)$$

12. La version 2002 du Aschroft [143], fidèle à l'originale, considère encore que c'est impossible.

où  $f_j(\vec{Q})$  est le facteur de forme atomique de l'atome  $j$ , situé en position  $\vec{r}_j$  et de masse  $M_j$ . D'autre part  $\vec{\epsilon}_j(\vec{Q}, m)$  est le vecteur élémentaire de déplacement de l'atome  $j$  dans la  $m$ -ième branche de phonon pour un vecteur d'onde de phonon  $\vec{Q}$ . Enfin,  $e^{-W_j}$  est le facteur de Debye-Waller de l'atome  $j$ .

Si les phonons ont un temps de vie infini (non amorti/sans collision), la fonction  $F(\omega, T, \vec{Q}, m)$  s'écrit

$$F(\omega, T, \vec{Q}, m) = \frac{\langle n \rangle + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}}{\omega_{\vec{Q}, m}} \cdot \delta(\omega \mp \omega_{\vec{Q}, m}) \quad (2.23)$$

où le signe du haut correspond à la création d'un phonon, et le signe du bas correspond à l'absorption d'un phonon ( $\omega$  est définie comme positive si le photon X perd de l'énergie).  $\langle n \rangle$  est le facteur d'occupation de Bose-Einstein, et  $\hbar\omega_{\vec{Q}, m}$  est l'énergie du phonon de la  $m$ -ième branche, au vecteur d'onde  $\vec{Q}$ .

### Sélection de la polarisation des phonons

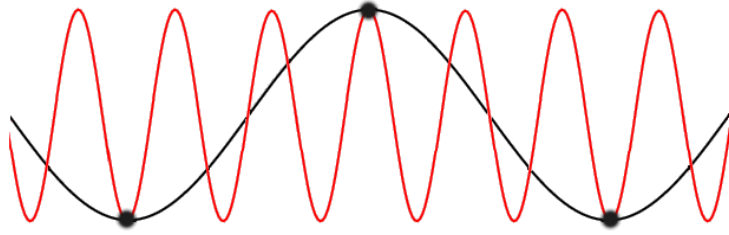


FIGURE 2.10 – Une onde (en rouge) dont la longueur d'onde est plus courte que le pas du réseau cristallin (billes noires) peut être décrite de façon équivalente par une onde de plus grande longueur d'onde (en noir). (Source [157])

L'impulsion transmise au phonon est le vecteur de diffusion  $\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_d$ . Généralement, ce vecteur est plus grand que la première zone de Brillouin. Mais pour un phonon, une impulsion plus grande que la première zone de Brillouin signifie que la longueur d'onde est plus courte que le pas du réseau cristallin. Ces « oscillations supplémentaires » sont donc virtuelles. On montre que le phonon est décrit de façon totalement équivalente par une oscillation de plus grande longueur d'onde (Fig. 2.10), correspondant à une impulsion *repliée* dans la première zone de Brillouin. Cet effet est analogue à celui d'un stroboscope, où la fréquence des flashes jouerait le même rôle que le pas du réseau dans un cristal.

En conséquence, le vecteur de diffusion  $\vec{Q}$  se décompose en :

- un vecteur d'onde de propagation du phonon  $\vec{q}$ , défini à partir du centre de zone de Brillouin le plus proche,
- et le vecteur  $\vec{\tau}$  du réseau réciproque correspondant à ce point

soit

$$\vec{Q} = \vec{\tau} + \vec{q} \quad (2.24)$$

Ceci explique pourquoi la géométrie de diffusion permet de sélectionner la polarisation des phonons. D'après l'équation 2.22, le choix du vecteur de diffusion  $\vec{Q}$  sélectionne les phonons où les atomes oscillent parallèlement à  $\vec{Q}$ . Ainsi, comme l'illustre la Fig. 2.11

- pour observer les phonons polarisés longitudinalement, il faut choisir un vecteur  $\vec{Q}$  tel que  $\vec{q}$  et  $\vec{Q}$  soient parallèles
- pour observer les phonons polarisés transversalement, il faut choisir un vecteur  $\vec{Q}$  tel que  $\vec{q}$  et  $\vec{Q}$  soient orthogonaux

### Voit-on seulement des phonons ?

Dans une diffusion inélastique le photon X perd une partie de son énergie au profit d'un degré de liberté interne du cristal. En raison de sa nature électromagnétique, de sa grande impulsion et de sa haute énergie, le photon X peut en réalité interagir avec de nombreux types d'excitations :

1. excitation d'un électron de coeur (effet Compton)
2. excitations collectives du noyau atomique
3. excitations collectives magnétiques (magnon)



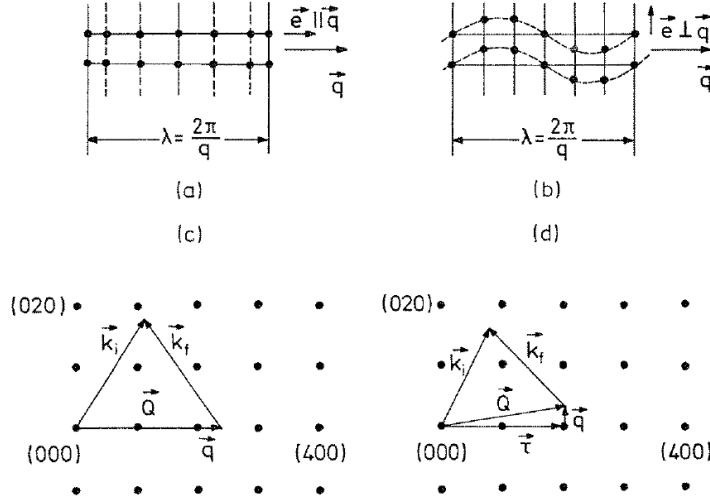


FIGURE 2.11 – Exemple de déplacement des atomes pour des phonons polarisés longitudinalement (a) ou transversalement (b). Géométries de diffusion permettant de sélectionner des phonons longitudinaux (c) ou transverses (d). (Source [12])

4. excitations collectives électroniques (plasmon)
5. excitations collectives des atomes (phonon)

Les deux premiers phénomènes sont visibles surtout près des seuils d'absorption des atomes, *i.e.* lorsque la longueur d'onde correspond à une énergie de transition. La section efficace de diffusion du troisième phénomène est extrêmement faible, contrairement aux neutrons, elle est cependant visible dans certains cas particuliers (par exemple en diffusion inélastique résonante RIXS [66]). À cause de l'interaction coulombienne, les plasmons ont toujours une énergie non nulle, même en centre de zone, et assez élevée (100 – 200 meV), ils sont donc distinguables des phonons de basse énergie (0 – 100 meV).

### Avantages et inconvénients des rayons X par rapport aux neutrons

Un résumé des différences entre les neutrons et les rayons X est disponible sur le site de l'ESRF [160]. Je reprends et développe ici quelques unes des différences principales

#### 1. Résolution en énergie

Dans une expérience de diffusion inélastique des rayons X, les monochromateurs utilisés sont constitués de silicium monocristallin extrêmement bien ordonné, sans mosaïcité. La théorie dynamique montre alors que la résolution en énergie est lorentzienne. Mais la présence d'éléments avec une certaine mosaïcité sur le trajet du faisceau peut conduire à une résolution en fonction de Voigt : convolution d'une lorentzienne par une gaussienne. La résolution maximale pouvant être atteinte actuellement est de l'ordre de 280  $\mu\text{eV}$ .

Dans une expérience de diffusion inélastique des neutrons, les éléments placés dans le faisceau sont au contraire optimisés pour avoir une distribution gaussienne de mosaïcité, ce qui conduit à une résolution en énergie gaussienne. La résolution peut atteindre 1  $\mu\text{eV}$ .

#### 2. Résolution en impulsion

Dans une expérience de diffusion inélastique des rayons X, l'énergie perdue ou acquise par le photon, est négligeable devant son énergie totale. Ce qui est un inconvénient majeur, pour mesurer la quantité d'énergie échangée lors de la diffusion, devient un avantage pour mesurer la quantité d'impulsion échangée. En effet, la norme du vecteur d'onde diffusé  $\|\vec{k}_d\| = \frac{E_d}{\hbar c}$  est alors quasi identique à celle du vecteur d'onde incident. L'impulsion transférée au phonon se mesure donc directement par la géométrie de diffusion, comme l'illustre la Fig. 2.12. La résolution sur l'impulsion est ainsi indépendante de l'énergie transférée, tandis que la résolution sur l'énergie est indépendante à la fois de l'énergie et de l'impulsion transférée.

Dans le cas des neutrons, l'énergie perdue ou gagnée par le neutron est non négligeable devant son énergie totale, ce qui modifie fortement la norme de l'impulsion. Les résolutions sur l'énergie et sur



l'impulsion sont alors intrinsèquement couplées, et dépendent à la fois de l'énergie et de l'impulsion transférées. Cela pose une limite aux excitations qu'il est possible de détecter à très faible impulsion et très haute énergie. Dans un solide, il reste possible d'outrepasser cette limitation en se plaçant dans une zone de Brillouin d'ordre supérieur. Mais il n'existe pas de zones de Brillouin d'ordre supérieur dans les milieux sans symétrie de translation discrète, tels que les liquides, les gaz ou les verres.

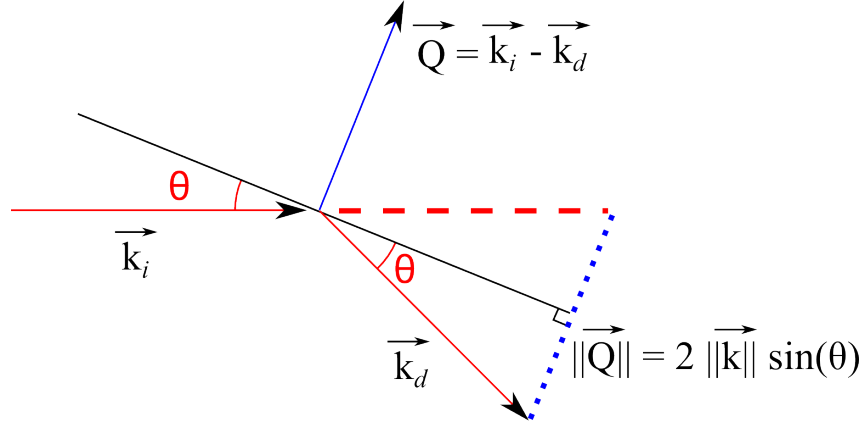


FIGURE 2.12 – Dans une diffusion inélastique avec les rayons X, la norme du vecteur d'onde diffusé  $\vec{k}_d$  est quasiment égale à celle du vecteur d'onde incident. L'impulsion transférée est alors simplement liée à l'angle de diffusion.

### 3. Absorption

Les rayons X étant sensibles aux électrons de coeur, ils permettent aussi de travailler avec des éléments dont la section efficace d'absorption des neutrons est trop grande. En revanche les rayons X sont peu diffusés par les éléments légers.

### 4. Dépendance angulaire

Contrairement aux neutrons, et comme déjà évoqué pour la diffusion élastique, les facteurs de forme atomique des rayons X possèdent une dépendance angulaire non négligeable.

### 5. Section efficace

L'ordre de grandeur de la section efficace de diffusion des rayons X est fixé par le carré du rayon classique de l'électron  $r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \approx 2.8 \times 10^{-15}$  m. Ce rayon est du même ordre de grandeur que le rayon du noyau atomique, ce qui explique que les sections efficaces de diffusion des neutrons et des rayons X sont similaires.

6. **Contraste chimique** Même si les sections efficaces des deux types de sondes sont globalement similaires, en revanche il existe de grandes différences de contraste chimique. Le facteur de forme pour les photons est approximativement proportionnel au numéro atomique Z, tandis que la section efficace des neutrons varie grandement d'un élément à l'autre. Avec les rayons X, il peut donc être difficile de distinguer deux éléments proches dans le tableau périodique ou de faible numéro atomique. Avec les neutrons, certains éléments ont des sections efficaces de diffusion essentiellement incohérentes [155], ce qui supprime les phénomènes de diffraction. En cela, les deux techniques sont donc complémentaires.

### 7. Taille du faisceau

La taille du faisceau de rayons X est très petite. Il peut être focalisé sur quelques dizaines ou quelques centaines de micromètres pour les deux dimensions transverses. Le volume d'échantillon nécessaire peut donc être réduit à quelques  $10^{-6}$  mm<sup>3</sup>. En comparaison, les neutrons nécessitent généralement des échantillons de taille centimétrique.

## Traitement ondulatoire de la diffusion par un phonon

La diffusion inélastique peut être décrite en terme de collision entre particules, mais on peut aussi la décrire par une analogie ondulatoire : l'effet Doppler [143, p. 575]. Ce point de vue original a l'avantage

de montrer le lien entre la fréquence des phonons et la conservation de l'énergie de façon peut-être plus explicite et intuitive.

Nous avons vu comment les rayons X sont réfléchis par une famille de plans atomiques lors d'une diffusion élastique. Que se passe-t-il si ce cristal est en mouvement à une vitesse  $\vec{v}$ , perpendiculaire à la famille de plans, et dont la norme est constante et négligeable devant la vitesse de la lumière ? Dans le référentiel galiléen où les plans sont immobiles, la réflexion est élastique, on peut donc reprendre l'approche de Bragg. Les vecteurs d'onde incident  $\vec{k}_i$  et réfléchi  $\vec{k}_r$  sont alors reliés selon

$$m \frac{2\pi}{d} = 2k_i \sin(\theta) = (\vec{k}_r - \vec{k}_i) \cdot \frac{\vec{v}}{\|\vec{v}\|} \quad (2.25)$$

En revanche dans le référentiel du laboratoire, comme la vitesse des plans est négligeable devant celle de la lumière, la fréquence des photons est légèrement modifiée selon la formule de l'effet Doppler non relativiste

$$E_i^{labo} = E_i + \hbar \vec{k}_i \cdot \vec{v} \quad (2.26)$$

$$E_r^{labo} = E_r + \hbar \vec{k}_r \cdot \vec{v} \quad (2.27)$$

comme la réflexion est élastique dans le référentiel en mouvement,  $E_i = E_r$ , d'où

$$E_r^{labo} = E_i^{labo} - \hbar \vec{k}_i \cdot \vec{v} + \hbar \vec{k}_r \cdot \vec{v} \quad (2.28)$$

$$E_r^{labo} = E_i^{labo} + \hbar (\vec{k}_r - \vec{k}_i) \cdot \vec{v} \quad (2.29)$$

$$E_r^{labo} = E_i^{labo} + m\hbar \|\vec{v}\| \frac{2\pi}{d} \quad (2.30)$$

Un phonon correspond justement à une modulation se déplaçant avec une vitesse de phase  $\|\vec{v}\| = \frac{\omega_{ph}}{k_{ph}}$ , et sa longueur d'onde  $\lambda_{ph} = \frac{2\pi}{k_{ph}}$  joue le rôle de  $d$ . La formule précédente devient alors simplement

$$E_r^{labo} = E_i^{labo} + m\hbar\omega_{ph} \quad (2.31)$$

On retrouve ainsi la conservation de l'énergie lors d'une collision inélastique avec des phonons, comme équivalente à l'effet Doppler lors de la diffraction sur un réseau en mouvement. L'ordre  $m$  de la réflexion dans le référentiel en mouvement correspond au nombre de phonons émis ou absorbés.

### 2.1.5 Dispositif expérimental

Les expériences de diffusion des rayons X ont été réalisées au European Synchrotron Radiation Facility (ESRF).

#### ID27 : diffraction élastique

Nous avons mesuré la diffraction élastique des rayons X sous pression à basse température sur la ligne de lumière ID27. Les échantillons sont insérés dans une cellule à enclume diamant, avec de l'hélium comme milieu transmetteur. L'ensemble est placé dans un réfrigérateur à  $^4\text{He}$  pompé en continu, avec une température de base de 5 K. Le faisceau de rayons X à 33 keV ( $\lambda = 0.3738 \text{ \AA}$ ) est focalisé sur  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ . La diffraction est mesurée en transmission par un détecteur bidimensionnel. L'intensité du rayonnement synchrotron est suffisante pour réaliser un cliché de diffraction élastique en quelques secondes. Un moteur de rotation permet d'orienter le cryostat par rapport au faisceau de rayons X. Un  $\omega$ -scan de  $30^\circ$ , limité par l'ouverture angulaire de la cellule, est acquis en cinq minutes typiquement. Nous avons exploité les données avec le logiciel CrysAlis, qui permet de reconstruire une partie de l'espace réciproque. Des coupes de l'espace réciproque reconstruit peuvent ensuite être faites selon des directions arbitraires, telles que celles présentées dans la partie résultat.

#### ID29 : diffusion diffuse thermique

Dans le chapitre de résultat sur  $2\text{H-NbS}_2$ , je présente des clichés de diffusion diffuse thermique, en anglais *thermal diffuse scattering* (TDS), mesurés par Alexei Bosak sur la ligne ID29. Les clichés ont été acquis sur un détecteur PILATUS 6M, à température ambiante et à 100 K sous cryojet d'azote. La longueur d'onde du faisceau X est de  $0.6966 \text{ \AA}$  (17.798 keV). La distance entre l'échantillon et le détecteur

est de 200 mm, le temps d'exposition de 0.25 s. 3600 clichés ont été acquis avec chacun une oscillation de  $0.1^\circ$ .

De même qu'en diffraction élastique, la grande quantité de clichés acquis permet de reconstruire une partie de l'espace réciproque. Le contraste est cependant plus important et permet de détecter la diffusion diffuse thermique (phonons ou autres excitations de basse énergie) entre les pics de Bragg. Cette technique ne peut distinguer entre diffusion élastique et inélastique, mais les points d'intérêt peuvent ensuite être examinés par diffusion inélastique des rayons X.

## ID28 : diffusion inélastique

Les expériences de diffusion inélastique des rayons X sous pression à basse température ont été réalisées sur la ligne de lumière ID28. Le schéma de la ligne est présentée Fig. 2.13. À cause de la forte puissance thermique initiale du rayonnement synchrotron, le faisceau est monochromatisé et collimaté par une succession de monochromateurs, de lentilles et de fentes. L'élément fondamental est le *backscattering monochromator*. Ce bloc de silicium monocristallin est extrêmement pur, il relève de la théorie dynamique de la diffusion, ce qui produit une réflexion de Bragg quasi-totale. En travaillant à des angles de Bragg proche de  $\theta = 89.98^\circ$ , il permet d'obtenir une résolution relative de l'ordre du milli-electronvolt sur l'énergie du faisceau incident.

Au niveau de l'échantillon les dimensions transverses du faisceau sont de  $60 \times 200 \mu\text{m}$ , hauteur fois largeur. Les photons diffusés sont ensuite collectés par un analyseur, constitué d'une assemblée de petits blocs de silicium monocristallin. Ces blocs sont disposés sur une forme concave, de façon telle qu'ils réfléchissent et focalisent le faisceau sur le détecteur. Ce détecteur est lui aussi disposé en condition de backscattering par rapport à l'analyseur. La ligne compte neuf analyseurs placés sur un bras à 7 m de l'échantillon. Un ensemble de 9 spectres en énergie peut ainsi être acquis en différents points de l'espace réciproque, simultanément.

Pour mesurer l'énergie des photons diffusés avec une précision de  $10^{-7}$ , les températures du *backscattering monochromator* et de l'analyseur sont régulées et accordées l'une à l'autre de façon très précise. Le photon diffusé inélastiquement par l'échantillon est réfléchi élastiquement par l'analyseur seulement s'il possède aussi une énergie bien précise à quelques meV près (Tab. 2.1). Cette énergie est choisie en réglant la différence de température entre le *backscattering monochromator* et l'analyseur (quelques millikelvin ou dizaines de millikelvin). Comme le paramètre de maille du silicium varie légèrement avec la température, la réflexion de Bragg sur l'analyseur sélectionnera des photons dont l'énergie est légèrement supérieure ou inférieure à celle du faisceau incident. Ce désaccord en température/décalage énergétique peut être réglé de  $-200 \text{ meV}$  à  $+200 \text{ meV}$  par rapport à l'énergie du faisceau incident.

Pour chaque décalage, le détecteur compte le nombre de photons diffusés pendant un certain temps. Pour que cette valeur soit statistiquement fiable, avec une incertitude  $< 10\%$ , il faut compter quelques centaines de photons, ce qui nécessite environ une minute dans nos expériences. Le temps d'acquisition d'un balayage en énergie est donc de l'ordre d'une heure. Notons que le faisceau incident a une intensité qui varie à l'échelle de quelques heures. Le nombre de photons est donc normalisé par l'intensité du faisceau incident, qui est elle-même mesurée à l'aide d'un détecteur à fluorescence.

## Résolution en énergie

La résolution en énergie de la ligne est obtenue en choisissant une réflexion d'ordre élevée sur le *backscattering monochromator*. Celui-ci est constitué d'un monocristal de silicium sur lequel le faisceau

Réflexion Si	Énergie (keV)	Résolution (meV)	Flux (photons/sec)
(7, 7, 7)	13.840	$7.6 \pm 0.2$	$10.5 \cdot 10^{10}$
(8, 8, 8)	15.817	$5.5 \pm 0.2$	$9.00 \cdot 10^{10}$
(9, 9, 9)	17.794	$3.0 \pm 0.2$	$2.70 \cdot 10^{10}$
(11, 11, 11)	21.747	$1.5 \pm 0.1$	$6.60 \cdot 10^9$
(12, 12, 12)	23.725	$1.3 \pm 0.1$	$5.85 \cdot 10^9$
(13, 13, 13)	25.704	$1.0 \pm 0.1$	$1.47 \cdot 10^9$

TABLE 2.1 – Caractéristiques de la ligne ID28 à l'ESRF, en fonction de la réflexion choisie sur le backscattering monochromator. La résolution en énergie correspond à la pleine largeur à mi-hauteur (Full-Width at Half-Maximum, FWHM).

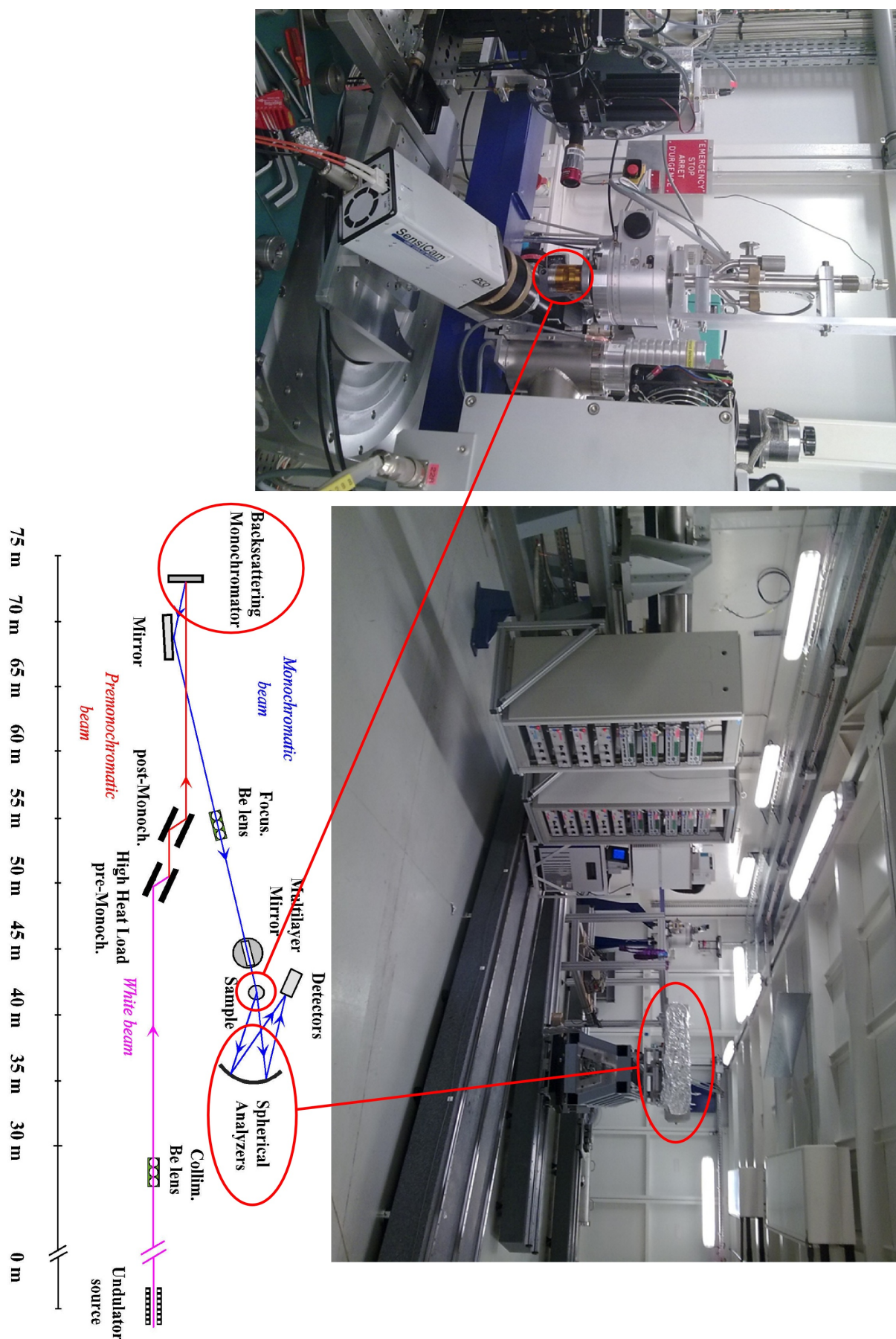


FIGURE 2.13 – Schéma de la ligne ID28 à l'ESRF (source ESRF [161]). Les photographies mettent en évidence les analyseurs, et le cryostat à fenêtre en Kapton contenant l'échantillon. Sur le schéma, sont aussi représentés : les éléments focalisants (séries de lentilles de béryllium biconcaves, miroir courbé et miroir multicouche) ainsi que les différents monochromateurs.

est réfléchi avec un angle de Bragg proche de  $\theta = 89.98^\circ$ . De façon analogue à un réseau optique classique, plus l'ordre de la réflexion est élevé, meilleure est la résolution en énergie du faisceau réfléchi, en revanche le flux est d'autant plus faible. Un traitement théorique correct nécessite d'utiliser la théorie dynamique de la diffraction, mais la dépendance angulaire de la résolution se comprend intuitivement sur la formule de Bragg<sup>13</sup>

$$\lambda = 2d \sin(\theta) \quad \text{d'où} \quad \frac{d\lambda}{\lambda} = \cot(\theta)$$

Donc la résolution est d'autant meilleure que l'angle de Bragg s'approche de  $90^\circ$ . La Tab.2.1 résumant les caractéristiques expérimentales de la ligne, en fonction de l'ordre de la réflexion.

### Résolution en impulsion

La résolution en impulsion de l'expérience est fixée par la géométrie de diffusion. Le faisceau incident est diffusé par l'échantillon avant d'être capté par l'analyseur. Des fentes placées devant l'analyseur définissent une fenêtre de largeur  $hgap$  et de hauteur  $vgap$ , chacune de ces dimensions est ajustable entre 0 et 6 cm, Fig. 2.14. C'est cette fenêtre rectangulaire qui définit l'incertitude sur l'angle solide de diffusion.

Comme la fenêtre est perpendiculaire au vecteur d'onde diffusé  $\vec{k}_d$ , ce dernier est mesuré avec une certaine incertitude. Cette incertitude est constituée de deux composantes perpendiculaires à  $\vec{k}_d$ . Une composante est située dans le plan de diffusion et caractérisée par l'angle de sélection  $d\theta = \arctan(\frac{hgap}{L})$ . La seconde composante est perpendiculaire au plan de diffusion et caractérisée par l'angle  $d\phi = \arctan(\frac{vgap}{L})$ . Avec ces notations on a

$$d\vec{k}_d = \|\vec{k}_d\| d\theta \vec{e}_\theta + \|\vec{k}_d\| d\phi \vec{e}_z \quad (2.32)$$

Or l'impulsion transférée est la différence entre l'impulsion des photons incident et diffusé. En supposant que le faisceau incident est parfaitement collimaté, l'incertitude sur l'impulsion transférée s'exprime alors

$$d\vec{Q} = d(\vec{k}_i - \vec{k}_d) = -d\vec{k}_d = -\|\vec{k}_d\| d\theta \vec{e}_\theta - \|\vec{k}_d\| d\phi \vec{e}_z \quad (2.33)$$

La fenêtre d'incertitude sur l'impulsion transférée est donc inclinée d'un angle  $\theta$ , comme l'illustre la Fig. 2.15. Dans cette géométrie, la norme de l'impulsion transférée vaut

$$\begin{aligned} \|\vec{Q} + d\vec{Q}\| &= \sqrt{\vec{Q}^2 + 2\vec{Q} \cdot d\vec{Q} + d\vec{Q}^2} \\ &= \sqrt{\vec{Q}^2 + 2\|\vec{Q}\| \cdot \|\vec{k}\| d\theta \cos(\theta) + \|\vec{k}\|^2 d\theta^2 + \|\vec{k}\|^2 d\phi^2} \\ &= \|\vec{Q}\| \sqrt{1 + 2\frac{\|\vec{k}\|}{\|\vec{Q}\|} d\theta \cos(\theta) + \frac{\|\vec{k}\|^2}{\|\vec{Q}\|^2} d\theta^2 + \frac{\|\vec{k}\|^2}{\|\vec{Q}\|^2} d\phi^2} \end{aligned}$$

En se restreignant au premier ordre en  $d\theta$  et  $d\phi$ , il vient

$$\|\vec{Q} + d\vec{Q}\| = \|\vec{Q}\| \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{2\|\vec{k}\| d\theta \cos(\theta)}{\|\vec{Q}\|} \right)$$

13. qui est formellement identique à la formule des réseaux optiques.

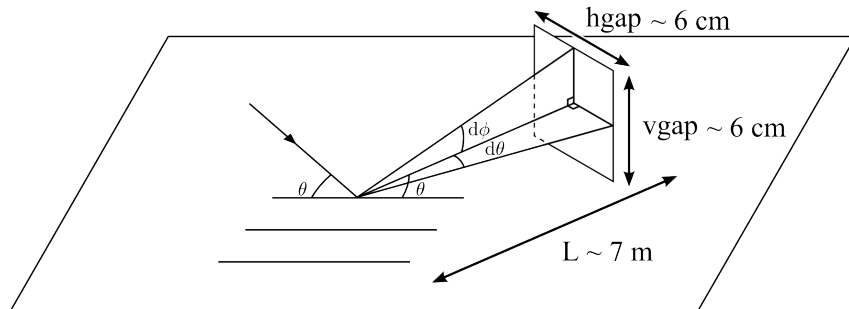


FIGURE 2.14 – Le faisceau incident est diffusé par le cristal. Il passe ensuite à travers une fenêtre réglable, de largeur  $hgap$  et de hauteur  $vgap$ , situé à 7 m de distance de l'échantillon, juste devant l'analyseur.



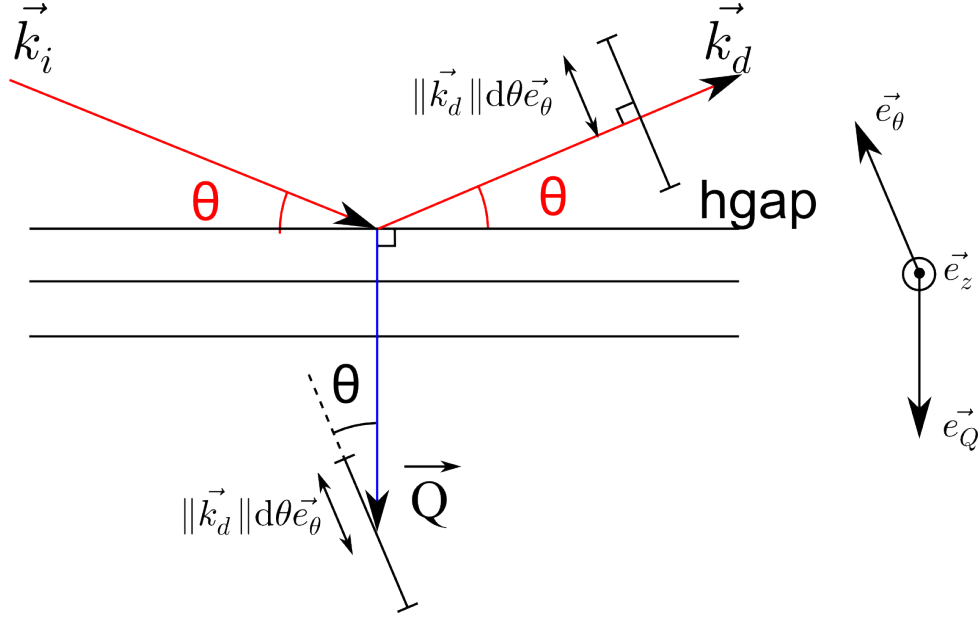


FIGURE 2.15 – La fenêtre d'incertitude sur l'impulsion transférée ( $\vec{Q}$ ) est inclinée d'un angle  $\theta$  par rapport à  $\vec{Q}$ .

Cela correspond à une incertitude sur la norme de l'impulsion transférée<sup>14</sup>

$$d\|\vec{Q}\| = \|\vec{Q} + d\vec{Q}\| - \|\vec{Q}\| = \|\vec{k}\| \cos(\theta) d\theta \quad (2.34)$$

Par exemple, les deux composés  $\text{NbS}_2$  et  $\text{NbSe}_2$  étudiés dans ce travail sont de structure hexagonale avec des paramètres de maille  $a$  et  $c$  similaires, respectivement de l'ordre de  $3.3 \text{ \AA}$  et  $12 \text{ \AA}$ . Pour un faisceau à  $17.794 \text{ keV}$ , le vecteur d'onde a pour norme  $\|\vec{k}\| = 9.0175 \text{ \AA}^{-1}$ , et la longueur d'onde vaut  $\lambda = 0.69678 \text{ \AA}$ . Or la norme de l'impulsion transférée vaut

$$\frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) = \|\vec{Q}\| = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \sqrt{h^2 + k^2 + hk + \frac{3}{4} \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2} \quad (2.35)$$

donc l'angle de réflexion s'exprime en fonction de  $(h, k, l)$  selon

$$\theta = \arcsin \left( \frac{\lambda}{\sqrt{3}a} \sqrt{h^2 + k^2 + hk + \frac{3}{4} \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2} \right) \quad (2.36)$$

En travaillant avec une fenêtre étroite,  $h_{\text{gap}} = 20 \text{ mm}$  et  $v_{\text{gap}} = 20 \text{ mm}$ , située à  $7 \text{ m}$  de l'échantillon, on sélectionne les angles suivants

$$d\theta = d\phi = \arctan \left( \frac{10}{7000} \right) = 1.43 \cdot 10^{-3} \quad (2.37)$$

La Tab. 2.2 résume, pour quelques réflexions, l'incertitude sur l'impulsion transférée selon  $\vec{e}_\theta$  et  $\vec{e}_z$ , ainsi que l'incertitude sur la norme de l'impulsion transférée au premier ordre en  $d\theta$  et  $d\phi$ . Ces valeurs sont des bornes inférieures de la résolution en impulsion, car il faut aussi tenir compte du fait que le faisceau incident n'est pas parfaitement parallèle. En pratique, la résolution réelle est à peu près le double des valeurs de la Tab. 2.2.

### Atténuation des rayons X

Les trois principaux processus qui atténuent un faisceau de rayons X traversant un matériau sont d'après [74] :

14. On retrouve le résultat obtenu par la différenciation directe de la formule de Bragg :  $d\|\vec{Q}\| = d(2\|\vec{k}\| \sin(\theta)) = 2\|\vec{k}\| \cos(\theta) d\theta$ . Il y a un facteur 2 additionnel car cela revient à considérer une erreur  $d\theta$  sur  $\vec{k}_d$  mais aussi sur  $\vec{k}_i$ .

$(h, k, l)$	$\ \vec{Q}\ $	$\theta$	$\ \vec{k}_d\ d\theta = \ \vec{k}_d\ d\phi$	$d\ \vec{Q}\  = \ \vec{k}_d\ d\theta \cos(\theta)$
(1, 0, 0)	$2.20 \text{ \AA}^{-1}$	$7^\circ 0' 7''$	$0.0129 \text{ \AA}^{-1}$	$0.0128 \text{ \AA}^{-1}$
(2, 0, 0)	$4.40 \text{ \AA}^{-1}$	$14^\circ 6' 4''$	$0.0129 \text{ \AA}^{-1}$	$0.0125 \text{ \AA}^{-1}$
(3, 0, 0)	$6.60 \text{ \AA}^{-1}$	$21^\circ 27' 5''$	$0.0129 \text{ \AA}^{-1}$	$0.0120 \text{ \AA}^{-1}$

TABLE 2.2 – Incertitudes sur l'impulsion transférée au phonon, dans les conditions expérimentales mentionnées dans le texte.

- l'absorption d'un photon X par un électron de coeur (effet photo-électrique)
- la diffusion élastique (Rayleigh)
- la diffusion inélastique (Compton)

En première approximation, plus les éléments constituant un matériau sont lourds, plus ces phénomènes sont importants. Pour un matériau homogène et isotrope, ceci produit une atténuation exponentielle du faisceau, que l'on caractérise par un coefficient d'atténuation  $\mu$ .

$$I(x) = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.38)$$

où  $x$  est la distance parcourue par le faisceau dans le matériau.

L'absorption étant une propriété liée à la nature de l'élément plutôt qu'au cristal, les tables donnent un coefficient d'atténuation massique  $\frac{\mu}{\rho}$  *i.e.* la valeur de  $\mu$  renormalisée par la densité  $\rho$ . Pour un mélange d'éléments, de densité totale  $\rho$ , le coefficient d'atténuation  $\mu$  s'obtient alors simplement en faisant la moyenne des  $\frac{\mu}{\rho}$  pondérée par la fraction massique  $w$

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_i w_i \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (2.39)$$

La distance caractéristique d'atténuation en fonction des valeurs tabulées s'exprime donc comme

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\rho \cdot \left( \sum_i w_i \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i \right)} \quad (2.40)$$

Cette relation reste valable pour un solide cristallin, mais la diffusion élastique, calculée pour un atome seul, est fortement renormalisée en fonction de l'orientation du cristal. En effet, les phénomènes d'interférence peuvent exacerber ou annuler sa contribution, selon que l'on est ou non en condition de réflexion de Bragg. De plus, la contribution Compton dépend aussi de l'orientation, et un certain nombre d'autres corrections dépendent de l'environnement local des atomes, de la température... ce qui fait l'objet d'études en soi (XAS, XANES, EXAFS). Les valeurs du coefficient d'absorption fournies par le NIST correspondent à une valeur moyenne, valable en dehors des pics de Bragg [166].

Dans ce travail, nous avons seulement besoin d'un ordre de grandeur de la longueur d'atténuation, afin de sélectionner un échantillon de taille adaptée et de choisir la géométrie de diffraction. La Tab. 2.3 résume les longueurs d'atténuation de 2H-NbS<sub>2</sub> et 2H-NbSe<sub>2</sub> aux différentes énergies du faisceau incident. Nous avons généralement travaillé avec la réflexion (9,9,9), la distance caractéristique d'atténuation est donc de 77  $\mu\text{m}$  pour 2H-NbS<sub>2</sub> et 26  $\mu\text{m}$  pour 2H-NbSe<sub>2</sub>. Ces distances ont permis de travailler en transmission sur une centaine de micromètres d'épaisseur pour 2H-NbS<sub>2</sub>, et sur quelques dizaines de micromètres d'épaisseur pour 2H-NbSe<sub>2</sub>.

## Cryogénie

L'expérience peut être réalisée de la température ambiante jusqu'à 2 K, grâce à des cryostats à <sup>4</sup>He pompé. Un refroidissement complet jusqu'à 2 K dure environ deux heures. Pour éviter la formation de glace, l'échantillon est maintenu sous vide. Le cryostat est donc équipé de fenêtres en Kapton, film polymère très fin, qui conserve le vide tout en laissant passer le faisceau de rayons X. La fenêtre cylindrique de Kapton est visible sur la Fig. 2.13. Un deuxième cryostat est disponible dans lequel une cellule de pression à enclume diamant peut être installée. Son fonctionnement est identique au premier.

Réflexion Si Énergie (keV)	(8, 8, 8) 15.817	(9, 9, 9) 17.794	(11, 11, 11) 21.747	(12, 12, 12) 23.725	(13, 13, 13) 25.704
Nb (cm <sup>2</sup> /g)	29.984	41.260	73.187	61.181	47.382
S (cm <sup>2</sup> /g)	13.842	9.9741	5.6649	4.5605	3.5785
Se (cm <sup>2</sup> /g)	96.400	71.530	40.817	33.070	26.227
NbS <sub>2</sub> (cm <sup>2</sup> /g) $\frac{1}{\mu}$ ( $\mu$ m)	23.392 94	28.483 77	45.611 48	38.057 58	29.493 74
NbSe <sub>2</sub> (cm <sup>2</sup> /g) $\frac{1}{\mu}$ ( $\mu$ m)	71.799 22	60.318 26	52.807 29	43.482 36	34.063 45

TABLE 2.3 – Coefficients d'atténuation massique  $\frac{\mu}{\rho}$  et longueurs d'atténuation  $\frac{1}{\mu}$  de  $2H-NbS_2$  et  $2H-NbSe_2$  en fonction de l'énergie des rayons X incidents, pour les principaux modes de fonctionnement de la ligne ID28 à l'ESRF, d'après les tables du NIST [158].

### Cellule de pression à enclume diamant

Les mesures peuvent être réalisées sous pression, jusqu'à 400 GPa, grâce à différentes cellules à enclume diamant. Le principe de fonctionnement de ces cellules est illustré Fig. 2.16.

L'échantillon est placé entre deux diamants monocristallins de forme conique. Les bords de la cellule sont fermés par un joint en inox, et l'intérieur de la cellule est rempli d'hélium 4. L'application d'une pression comprise entre 0 et 200 bar au niveau de la base correspond, selon la taille des diamants, à une pression comprise entre 4 et 400 GPa au niveau de la pointe. Dans notre cas nous avons utilisé des diamants dont la pointe faisait 400  $\mu$ m de diamètre ce qui permet d'atteindre environ 40 GPa.

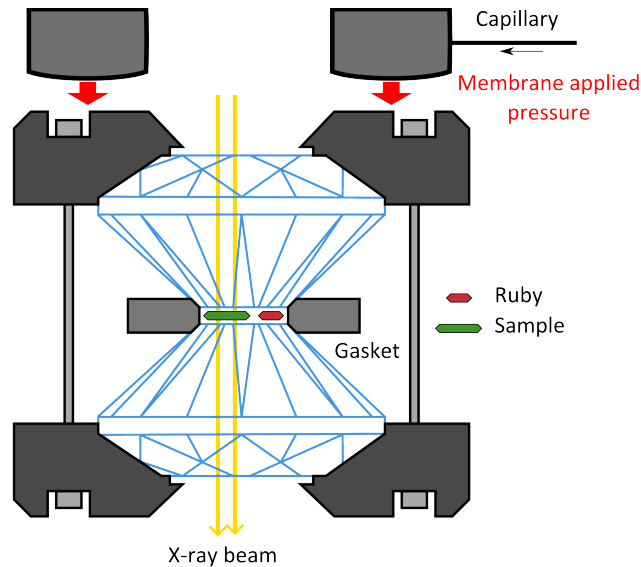


FIGURE 2.16 – Schéma d'une cellule de pression à enclume diamant. Une pression de 0 à 200 bar est appliquée par la membrane métallique, ce qui correspond à une pression pouvant atteindre 400 GPa à la pointe des diamants. (Source : adapté de [165])

Cette pression est uniaxiale mais l'hélium agit comme un milieu transmetteur hydrostatique, ce qui uniformise la pression autour de l'échantillon. L'hélium devient certes solide à basse température et haute pression, mais c'est le plus mou de tous les milieux transmetteurs.

À cause de la loi des gaz parfaits, le volume occupé par l'hélium devrait être réduit d'un facteur  $10^4$  pour augmenter la pression de 1 atm =  $10^{-4}$  GPa à 1 GPa. Ceci ne laisserait évidemment aucun volume disponible pour placer l'échantillon. La cellule est donc chargée en hélium à une pression initiale



de 2 kbar = 0.2 GPa. On utilise pour cela une enceinte spéciale pouvant contenir la cellule dans son ensemble : une *bombe*. Au delà de cette pression la compressibilité de l'hélium est plus faible, et elle diminue encore quand il devient solide, le problème est donc moins critique. Mais ceci explique que l'expérience commence toujours à 0.2 GPa au minimum.

Grâce à sa petite taille ( $60 \times 200 \mu\text{m}$ , hauteur fois largeur) et à sa faible atténuation dans le diamant, le faisceau de rayons X peut traverser la cellule et interagir avec l'échantillon. En revanche, les bords métalliques de la cellule sont totalement opaques pour les photons diffusés. L'ouverture angulaire de la cellule étant de  $30^\circ$  et le débattement angulaire du dispositif expérimental de  $10^\circ$ , la déviation maximale est de  $2\theta = 40^\circ$ . Le domaine de l'espace réciproque accessible est donc limité aux angles de Bragg inférieurs à  $20^\circ$ . Par exemple dans  $\text{NbSe}_2$ , la tache  $(3, 0, 0)$  ne peut pas être atteinte (cf. Tab.2.2).

## Mesure de pression

La pression effective au sein de la cellule est reliée de façon extrêmement non linéaire à la pression sur la membrane, à cause des frottements mécaniques entre les pièces coulissantes. Deux manomètres ont été placés dans la cellule pour mesurer la pression. Il s'agit de deux rubis microscopiques dont on mesure le décalage en longueur d'onde d'une raie de fluorescence. Ce décalage est tabulé et se traduit directement en pression.

L'intérêt d'utiliser deux rubis est qu'il existe nécessairement des gradients de pression à l'intérieur de la cellule. En mesurant la différence de pression entre les deux endroits de la cellule où sont situés les rubis, on obtient une estimation de ces gradients. Dans notre cas, la pression d'étude variait entre 0 et 16 GPa, et l'hétérogénéité de la pression était toujours d'environ 0.5 GPa.

## Variations conjointes de la température et de la pression

Le fluide utilisé pour augmenter la pression de la membrane métallique est aussi de l'hélium. Lorsqu'on travaille à basse température et que la pression dans la membrane est élevée (maximum 200 bar), l'hélium peut se solidifier dans la membrane. Il devient alors très difficile d'abaisser la pression. D'autre part, lorsque l'on augmente la température, le volume occupé par l'hélium compris dans la cellule tend à croître. Les frottements empêchent cependant la cellule de reprendre sa taille initiale, et la pression peut donc fortement augmenter.

Aussi, pour mesurer le même échantillon en différents points du diagramme de phase pression-température, il vaut mieux choisir un chemin qui ne nécessite pas de diminuer la pression.

Une technique consiste à faire une série de rampes de la température ambiante jusqu'à la température la plus basse, à pression constante. Entre chaque rampe, il est possible de retourner progressivement à température ambiante, à condition de surveiller minutieusement la pression dans la cellule et en soulageant si besoin la pression sur la membrane. Une fois la température ambiante atteinte, on peut fixer une nouvelle pression plus élevée et commencer une nouvelle rampe en température.

Lorsque nous augmentons la pression, le temps de stabilisation est d'environ une heure. La pression est mesurée avant et après l'acquisition du spectre inélastique. La dérive est généralement inférieure à 0.1 GPa.

### 2.1.6 Analyse des données

Les résultats expérimentaux sont constitués d'un ensemble de balayages en énergie (E-scan), à un certain point de l'espace réciproque, pour une certaine température et une certaine pression. Les détecteurs comptent le nombre de photons ayant échangés une certaine énergie  $E$  et transférés une certaine quantité d'impulsion  $\vec{Q}$ . Le nombre de photons est ensuite normalisé par une grandeur proportionnelle au flux de photons incidents. C'est ainsi que l'on obtient un E-scan tel que celui présenté Fig. 2.17.

Plusieurs pics sont visibles, ils correspondent à un excès de photons diffusés. L'énergie à laquelle apparaît un pic est l'énergie du phonon qui a été créé (partie  $E > 0$ ) ou absorbé (partie  $E < 0$ ). Pour chaque mode de phonon on observe donc deux pics symétriques par rapport au zéro. L'amplitude relative de ces deux pics est liée à la température, selon le facteur d'occupation de Bose-Einstein. La largeur de ces pics reflète d'une part la résolution intrinsèque du détecteur ( $\approx 1.3 \text{ meV}$ ), mais aussi la largeur en énergie du phonon. Cette largeur est inversement proportionnel au temps de vie du phonon. Elle contient donc des informations sur les mécanismes de collision, tels que le couplage électron-phonon, le couplage

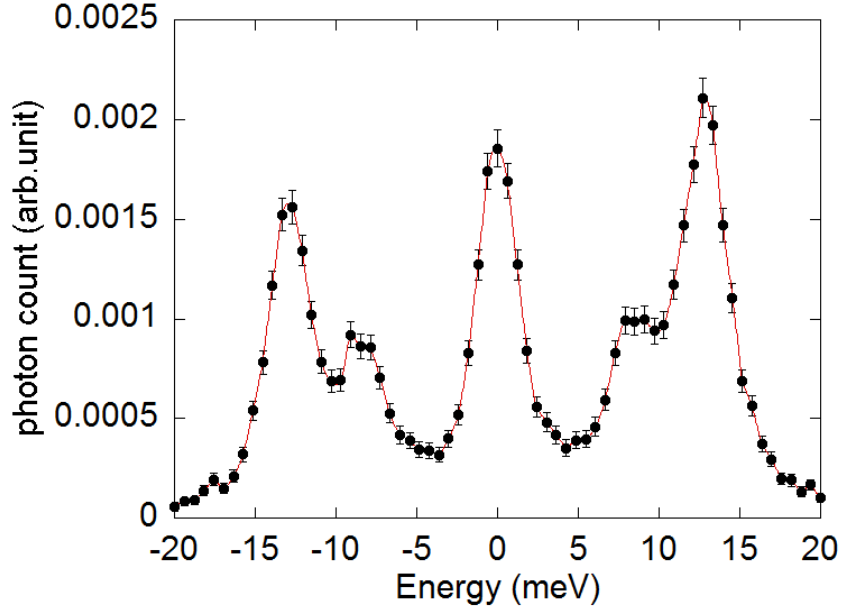


FIGURE 2.17 – Nombre de photons diffusés par seconde, en fonction de leur décalage énergétique par rapport au faisceau incident. La partie positive du spectre correspond aux photons ayant perdu de l'énergie : deux pics de phonons sont visibles. L'impulsion transférée aux phonons est  $\vec{Q} = (3.184, -0.072, 0)$ . L'échantillon est à température et pression ambiante. Notez que le nombre de photons est normalisé par l'intensité du faisceau incident. Celle-ci n'étant connue que de façon relative, l'unité est arbitraire sur l'axe des ordonnées.

phonon-phonon et les impuretés. Mais cette largeur est généralement inférieure à la résolution et donc difficile à mesurer par cette technique.

Pour mesurer ces trois paramètres : énergie, largeur énergétique et amplitude, on effectue une régression sur chaque spectre. La quantité de données à analyser est alors relativement conséquente. Par exemple, en une semaine d'expérience sur NbSe<sub>2</sub> nous avons obtenus 800 spectres, dans un espace de paramètres à 3+2 dimensions : espace réciproque, pression, température. J'ai donc développé un programme de traitement automatisé pour faciliter et accélérer l'analyse des données.

### Régression semi-automatisées des profils de phonons

J'ai développé un programme interactif en langage Python, à l'aide des bibliothèques numpy et scipy pour le calcul scientifique, matplotlib pour la création des graphes et enfin Tkinter pour l'interface graphique. Ceci m'a permis d'effectuer une première analyse des 800 spectres de NbSe<sub>2</sub>, en une journée seulement. Pour améliorer la statistique, j'analyse ensuite au cas par cas les spectres où la régression est délicate.

Ce programme permet de visualiser l'espace réciproque et de sélectionner les spectres que l'on souhaite analyser. La régression des spectres sélectionnés peut ensuite être effectuée par lot, de façon semi-automatisée, tant que leurs profils sont similaires.

L'utilisateur entre des valeurs initiales des paramètres de régression, puis les régressions des spectres sélectionnés sont faites successivement, par température décroissante, en prenant les résultats de la dernière régression comme nouveaux paramètres initiaux. L'amplitude initiale est aussi adaptée automatiquement au spectre considéré.

L'algorithme utilisé est `scipy.optimize.leastsq`, qui implémente la méthode standard de Levenberg-Marquadt. Une fois l'analyse effectuée, l'ensemble des résultats peut être trié en fonction des différents paramètres expérimentaux.

La fonction de régression peut être redéfinie à la volée, et toute fonction ou expression reconnue par le langage de programmation Python peut être utilisée. Voyons maintenant quelles fonctions de régression sont adaptées à la description des phonons.

## Profils de phonons

L'oscillateur harmonique amorti avec facteur d'occupation de Bose-Einstein (en anglais Damped Harmonic Oscillator, DHO) est le modèle standard [31, 32, 91, 98, 132] des profils de phonons non suramortis : l'énergie du phonon reste supérieure à sa largeur. Pour tenir compte de la résolution expérimentale, le DHO est convolué par la fonction de résolution Lorentzienne du détecteur. Pour un phonon d'énergie  $\hbar\Omega_{\vec{Q}}$ , de demi-largeur à mi-hauteur  $\Gamma_{\vec{Q}}$ , et d'amplitude  $A_{\vec{Q}}$ , j'ai utilisé la formule du DHO suivante [32]

$$S(\vec{Q}, E) = \frac{2}{\pi} |A_{\vec{Q}}| \cdot \frac{E - E_0}{1 - e^{-\frac{(E - E_0)}{k_B T}}} \cdot \frac{|2\Gamma_{\vec{Q}}|}{\left[ (E - E_0)^2 - \hbar^2 \Omega_{\vec{Q}}^2 \right]^2 + (2\Gamma_{\vec{Q}})^2 (E - E_0)^2} \quad (2.41)$$

où  $E$  est l'énergie perdue par le photon, et  $E_0$  tient compte d'un éventuel léger décalage de l'origine. En zéro, cette fonction est définie par continuité, donc au voisinage de zéro j'utilise l'approximation suivante, dans laquelle la divergence a été simplifiée.

$$S(\vec{Q}, E) = \frac{2}{\pi} |A_{\vec{Q}}| \cdot k_B T \cdot \frac{|2\Gamma_{\vec{Q}}|}{\left[ (E - E_0)^2 - \hbar^2 \Omega_{\vec{Q}}^2 \right]^2 + (2\Gamma_{\vec{Q}})^2 (E - E_0)^2} \quad (2.42)$$

## Convolution par la résolution expérimentale

Le profil mesuré expérimentalement lors d'un E-scan est celui d'un DHO convolué par la fonction de résolution du détecteur. Les fonctions de résolution de chaque détecteur sont mesurées régulièrement par diffusion sur du plexiglas. Mais nous avons plutôt utilisé la largeur du pic central à  $E = 0$  meV qui fournit une information identique. Ce pic provient de tous les phénomènes de diffusion élastique présents sur le trajet du faisceau, et sa largeur est donc limitée par la résolution lorentzienne. Avec la réflexion (9,9,9) on s'attend à une lorentzienne dont la demi-largeur à mi-hauteur (en anglais Half-Width at Half-Maximum, HWHM) vaut 1.5 meV. Expérimentalement, sur tous les spectres où ce pic est visible, on observe une valeur très proche : 1.3 meV en moyenne. C'est la valeur que j'ai retenue.

En théorie la convolution nécessite la connaissance du signal sur  $]-\infty, +\infty[$ , mais en pratique on néglige le domaine où les deux fonctions à convoluer ne prennent pas des valeurs notables simultanément. Étant donné que nos mesures s'étendent au plus sur  $\pm 35$  meV, et que les HWHM usuelles valent quelques meV, j'ai fixé la coupure à  $\pm 60$  meV.

Généralement, la fonction modèle va être appelée plusieurs milliers de fois au cours d'une régression. Pour que cette régression soit quasi instantanée, le temps de calcul de la fonction modèle ne doit donc pas dépasser quelques millisecondes. Pour cela, Python dispose de nombreuses fonctions précompilées, qui fonctionnent avec la vitesse d'un langage bas niveau. J'ai comparé les vitesses de différentes fonctions de convolution, j'ai vérifié qu'elles donnaient des résultats identiques et j'ai finalement choisi la fonction *fftconvolve* du paquet *scipy.signal*, qui utilise la transformée de Fourier rapide (FFT).

Avec cette implémentation, le temps de calcul de la fonction modèle est de l'ordre d'une dizaine de microsecondes, sur un ordinateur récent. En moyenne, le temps de calcul d'une régression complète ne dépasse pas une seconde, tant que les HWHM restent supérieures à  $5 \mu\text{eV}$ . En effet, si une des HWHM est très petite, les fonctions à convoluer doivent être évaluées avec un pas très fin (pour une raison analogue au critère de Shannon) et les tableaux de données deviennent très grands. Dans ce cas, une convolution par intégration directe pourrait s'avérer plus rapide. La convolution par FFT est donc une méthode plutôt adaptée au cas où la fonction de résolution et le DHO ont des largeurs du même ordre de grandeur.

À ma connaissance, il n'existe pas de formule analytique de la convolution d'un DHO par une fonction lorentzienne<sup>15</sup>. Mais cette implémentation de la convolution est déjà suffisamment rapide. Elle est de plus versatile : des fonctions de résolutions expérimentales pourraient être utilisées directement pour remplacer la résolution lorentzienne actuelle. Cela ne serait pas possible avec une formule analytique.

Enfin, avec les rayons X, la résolution en énergie n'est pas couplée à la résolution en impulsion comme dans le cas des neutrons. Cependant, la résolution en impulsion fait que l'énergie mesurée du phonon est une moyenne sur un petit volume de l'espace réciproque. Il faudrait aussi tenir compte de cette convolution spatiale. D'après l'ordre de grandeur de la résolution dans l'espace réciproque (typiquement 1% du diamètre de la zone de Brillouin) il nous semble raisonnable de négliger cet effet.

15. Contrairement, par exemple, à la fonction de Voigt, dont il existe une expression exacte à partir de la fonction d'erreur complexe. Ce qui permet d'en faire une implémentation très rapide.

## Incertitude sur la mesure

Dans ce processus de mesure, le détecteur reçoit des photons réfléchis sélectivement par l'analyseur, qui possèdent une certaine valeur de l'énergie et de l'impulsion. Pendant le temps d'intégration du détecteur  $\Delta t$ , il existe une probabilité  $p$  de mesurer un photon. Cette probabilité est faible, stationnaire et reliée à la section efficace de diffusion.

Le processus de comptage se poursuit pendant une durée totale  $N\Delta t$  (e.g. 1 minute). Cela correspond à répéter  $N$  fois la mesure. Donc la probabilité de mesurer  $n < N$  photons pendant ce temps, suit une loi binomiale [153].

$$P(n) = p^n \times (1 - p)^{N-n} \times C_N^n \quad (2.43)$$

D'après cette loi, l'espérance du nombre de photons détectés est  $\langle n \rangle = Np$ , la variance est  $V = Np(1 - p) = \langle n \rangle (1 - p)$  et l'écart quadratique moyen est donc  $\sigma = \sqrt{\langle n \rangle (1 - p)}$ .

Il existe deux cas limites de la loi binomiale :

- dans la limite du temps de comptage infini ( $N \rightarrow \infty$ , mais  $p$  reste constante), la loi binomiale tend vers une loi normale (aussi appelée gaussienne), d'après le théorème de la limite centrale. La moyenne est encore  $\langle n \rangle = Np$  et la variance  $\langle n \rangle = Np(1 - p)$ .
- dans la limite où la résolution temporelle du détecteur est infiniment fine, et où le temps de comptage reste fini, l'espérance du nombre de photons diffusés reste constante ( $\Delta t \rightarrow 0$ ,  $p \rightarrow 0$ ,  $N \rightarrow \infty$  mais  $Np$  reste constante). La loi binomiale tend alors vers une loi de Poisson

$$P(n) = e^{-Np} \frac{(Np)^n}{n!} \quad (2.44)$$

l'espérance du nombre de photons détectés est encore  $\langle n \rangle = Np$ , en revanche la variance est  $V = Np = \langle n \rangle$ .

Expérimentalement le temps de comptage,  $N\Delta t \approx 1$  minute, est tel que  $n$  soit relativement grand : quelques centaines de photons ; ou plus exactement tel que  $\sqrt{n} \ll n$ . En effet, dans ces conditions, la distribution de probabilité est relativement piquée autour de la valeur  $\langle n \rangle$ . Il est alors justifié de confondre l'estimateur du nombre de photons détectés  $n$ , avec l'espérance du nombre de photons détectés  $\langle n \rangle$ .

C'est un point important de savoir que l'estimateur (la moyenne des résultats mesurés) est très proche de la valeur de l'espérance (la valeur moyenne théorique). Un second point important est de pouvoir quantifier cette petite différence. Pour cela on utilise l'estimateur de la variance. La résolution temporelle du détecteur étant généralement suffisante pour que  $p$  soit faible, on peut alors assimiler l'écart quadratique moyen sur le nombre de photons détectés,  $\sqrt{\langle n \rangle (1 - p)}$ , à l'estimateur de l'écart quadratique moyen dans une loi de Poisson :  $\sqrt{n}$ . C'est à cet estimateur que correspondent les barres d'erreur, affichées sur les résultats expérimentaux tel que la Fig. 2.17.

## Validité de la régression

À partir des points expérimentaux d'un spectre en énergie et des barres d'erreur mentionnées ci-avant, on effectue une régression par la méthode de Levenberg-Marquadt. Il s'agit d'une méthode standard de minimisation de la somme des moindres carrés. Avec les notations suivantes :

- $(E_i^{exp}, n_i^{exp})$  : coordonnées des points expérimentaux du spectre en énergie
- $\sigma_i$  : barres d'erreurs sur le nombre de photons  $n_i^{exp}$
- $f(E_i^{exp}, k \text{ paramètres})$  : fonction de régression à  $k$  paramètres

la somme à minimiser s'écrit

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(n_i^{exp} - f(E_i^{exp}, k \text{ paramètres}))^2}{\sigma_i^2} \quad (2.45)$$

Dans la limite du temps de comptage infini,  $n_i^{exp}$  est distribué selon une loi normale (gaussienne). Si la régression est correcte,  $f(x_i^{exp}, k \text{ paramètres})$  est bien égale à l'espérance  $\langle n_i \rangle$  du nombre de photons diffusés pour cette énergie  $E_i$ . Chaque élément  $\frac{(n_i^{exp} - f(x_i^{exp}, k \text{ paramètres}))}{\sigma_i}$  est alors une variable aléatoire gaussienne, de moyenne nulle et de variance égale à 1. Dans ce cas, le résidu  $\chi^2$ , suit justement une « loi  $\chi^2$  ».

Pour  $N$  points expérimentaux et  $k$  paramètres, il n'y a en réalité que  $N - k$  variables aléatoires indépendantes. Dans ces conditions, l'espérance de la valeur du résidu est alors

$$\langle \chi_{N-k}^2 \rangle = N - k \quad (2.46)$$

et la variance vaut

$$V(\chi_{N-k}^2) = 2(N - k) \quad (2.47)$$

Considérons l'exemple d'un spectre en énergie de 51 points, contenant un phonon et un pic élastique. Sur un tel spectre j'effectue typiquement une régression à 6 paramètres :

1. position du pic élastique
2. amplitude du pic élastique
3. position relative du phonon par rapport au pic élastique
4. largeur du phonon
5. amplitude du phonon
6. un fond continu uniforme

La largeur du pic élastique est fixée à la résolution expérimentale de 1.3 meV. La température est fixée à la valeur mesurée sur le porte échantillon.

J'ai aussi effectué des régressions à deux phonons sur des spectres où les deux pics de phonons se chevauchaient. Une régression directe n'est pas suffisamment contraignante pour obtenir une valeur fiable de la position des deux phonons. J'ai donc utilisé une partie du résultat des calculs *ab initio*, afin d'obtenir une meilleure régression.

D'une part, j'ai fixé la largeur des deux phonons à celles calculé *ab initio*, à savoir 1.6 meV et 1.1 meV HWHM. Cela inclut seulement l'élargissement par le couplage électron-phonon, qui normalement ne dépend pas de l'énergie du phonon. Ces élargissements sont déjà très importants, donc, même avec un fort effet anharmonique, l'élargissement supplémentaire dû au couplage phonon-phonon devrait à priori être faible [28]. Expérimentalement, ces largeurs électron-phonon sont effectivement suffisantes pour reproduire les deux pics de phonons, quelle que soit leur énergie.

D'autre part, le ratio d'amplitude entre les deux phonons est aussi fixé d'après le calcul *ab initio*. Il reste alors seulement 6 paramètres libres dans la régression

1. position du pic élastique
2. amplitude du pic élastique
3. position relative du phonon 1 par rapport au pic élastique
4. position relative du phonon 2 par rapport au pic élastique
5. amplitude absolue intervenant dans le ratio d'amplitude des deux phonons
6. un fond continu uniforme

Dans les deux régressions détaillées ci-dessus, il y a l'équivalent de  $51 - 6$  variables aléatoires indépendantes. Le résidu attendu en moyenne est donc de  $45 \pm \sqrt{90} = 45 \pm 9$ . Expérimentalement, et en particulier pour la régression à deux phonons, nous verrons que la distribution des résidus semble cohérente avec ces valeurs.

Un résidu très éloigné (e.g. 1000) de la valeur attendue permet de détecter les régressions délicates. Sur certains spectres bruités, il manquait un sixième paramètre : le fond continu. Sur d'autres, une contrainte n'était pas valide : la résolution expérimentale était légèrement supérieure à 1.3 meV. Enfin, cette approche donne un argument fort pour justifier la validité statistique des résultats des régressions à deux phonons, lorsque les deux phonons sont trop proches en énergie pour être bien distingués.

## Incertitude sur les résultats de la régression

L'algorithme de régression utilisé fournit aussi la matrice de covariance des résultats de la régression. Cette matrice indique l'incertitude sur les résultats de la régression, et leurs corrélations. Pour que ce calcul soit exact, deux conditions doivent être réunies [152, 153] :

- la distribution des points expérimentaux suit une loi normale (gaussienne)
- la fonction de régression est linéaire en les paramètres de régression

la première condition est vérifiée dans la limite des temps de comptage long, comme nous l'avons vu. En revanche, la seconde condition n'est pas évidente. Le DHO convolué par une lorentzienne dépend de façon non-linéaire des paramètres de régression : position, largeur et amplitude des phonons. Mais les barres d'erreur sur les spectres en énergie sont relativement petites, on peut donc considérer que la fonction modèle est linéaire au voisinage des valeurs trouvées par régression.

La matrice de covariance est justement évaluée par le programme à partir de la courbure du résidu  $\chi^2$  au voisinage de ces valeurs. Qualitativement, ceci justifie d'utiliser la matrice de covariance pour en déduire les incertitudes sur les résultats de la régression. Quantitativement, il reste à étudier les limites de cette validité, par exemple avec une technique Monte Carlo [152, §15.6.1].

## Conclusion

Ceci clôt la description des techniques de rayons X. Au cours de cette étude, j'ai opéré de façon autonome sur les lignes ID27 et ID28. Sur ID28, nous avons réalisé la première expérience de diffusion inélastique des rayons X à basse température et sous pression, qui a conduit à des résultats probants. D'autre part, sur ID27, nous avons réalisé des mesures de diffraction élastique à basse température et sous pression. Pour exploiter les données de diffusion inélastique, j'ai développé, en langage python, un programme d'analyse multiplateforme doté d'une interface graphique.



## Chapitre 3

# Phonons mous dans 2H-NbS<sub>2</sub>

Une CDW se développe dans 2H-NbSe<sub>2</sub>, en dessous de  $T_{\text{CDW}} = 33 \text{ K}$ , et elle coexiste avec la supraconductivité en dessous de  $T_c = 7.1 \text{ K}$ . Les mesures de chaleur spécifique [36, 105], de spectroscopie tunnel [40, 46], d'oscillations quantiques [23] et de longueur de pénétration magnétique [33] montrent toutes que ce composé est caractérisé par la présence de deux gaps supraconducteurs :  $\Delta_1 = 1.0 \pm 0.1 k_B T_c$  et  $\Delta_2 = 2.0 \pm 0.3 k_B T_c$ . Il a été suggéré que la CDW pourrait être à l'origine de l'une ou l'autre de ces deux échelles d'énergie [8, 17, 33, 58].

Afin de discriminer l'influence de la CDW sur l'état supraconducteur dans les TMD, nous nous sommes intéressés au composé 2H-NbS<sub>2</sub>. Il est le seul, parmi les quatre composés supraconducteurs 2H-MX<sub>2</sub> (M=Nb,Ta; X=S, Se), à ne pas présenter de CDW [35]. Ce composé iso-structural, iso-électronique mais sans CDW, peut donc servir de « composé témoin ».

Les mesures de spectroscopie tunnel (STS) [41] et de chaleur spécifique [55] ont montré qu'il existait aussi un gap supraconducteur réduit  $\Delta_1 = 1.1 \pm 0.1 k_B T_c$  dans le composé 2H-NbS<sub>2</sub>. La signature d'un gap réduit a aussi été observée par notre équipe via des mesures relatives de la longueur de pénétration magnétique [26].

Nous avons donc cherché à savoir si 2H-NbS<sub>2</sub> se trouvait à proximité d'une CDW similaire à celle de 2H-NbSe<sub>2</sub>. Pour cela, nous avons d'abord collaboré avec Matteo Calandra, de l'IMPMC à Paris, qui a effectué des calculs *ab initio* harmoniques de la dispersion des phonons en réponse linéaire. Ces calculs prédisent effectivement l'existence d'une instabilité CDW, qui n'a pourtant jamais été observée expérimentalement dans la littérature.

Mais des signaux précurseurs d'une onde de densité de charge pourraient exister dans 2H-NbS<sub>2</sub>. C'est pourquoi, nous avons mesuré la largeur et la dispersion des phonons par diffusion inélastique des rayons X (Inelastic X-ray Scattering, IXS) et par diffusion thermique diffuse (Thermal Diffuse Scattering, TDS). En effet, d'après les calculs, la dynamique pré-transitionnelle de cette CDW est caractérisée par la diminution progressive de l'énergie de deux modes de phonons au vecteur d'onde de la CDW, que l'on nomme des *phonons mous*.

Dans ce chapitre, je commence par présenter les échantillons de 2H-NbS<sub>2</sub>, puis je décris les résultats des expériences de TDS et d'IXS. Enfin, j'analyse les résultats expérimentaux de façon détaillée en m'appuyant sur les résultats des calculs *ab initio*.

### 3.1 Échantillons

Des échantillons de 2H-NbS<sub>2</sub> de haute qualité ont été synthétisés par transport d'iode en phase vapeur dans des tubes scellés en quartz, avec un large excès de soufre (synthèse réalisée par Laurent Cario, IMN Nantes). La diffraction sur poudre donne une prédominance de 99% du polytype 2H et de 1% pour le 3R. Les polytypes ont ensuite été vérifiés par diffraction des rayons X sur chaque monocristal sélectionné. La détermination de structure à température ambiante donne  $a = b = 3.33 \text{ Å}$ , et  $c = 11.95 \text{ Å}$ .

Les échantillons sont conservés sous vide à température ambiante, afin d'éviter l'intercalation d'eau et d'oxygène, car cela réduit la  $T_c$  et élargit la transition [87]. Les monocristaux ont une forme plus ou moins hexagonale et les dimensions typiques (largeur  $\times$  épaisseur) sont de l'ordre de  $150^2 \times 30 \mu\text{m}$ . En raison de ces dimensions, le spectre de phonons ne peut pas être mesuré par diffraction des neutrons, sauf à assembler et co-aligner une grande quantité d'échantillons. Ces dimensions sont en revanche suffisantes



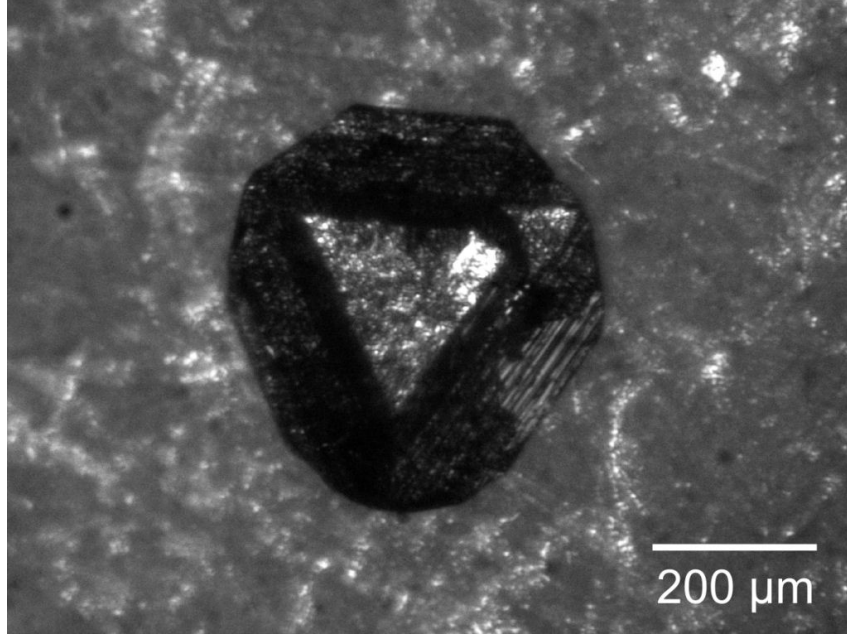


FIGURE 3.1 – Échantillon 13C8 : monocristal de  $2H-NbS_2$  en forme de pyramide à base triangulaire dont tous les sommets auraient été tronqués. L'axe  $\vec{c}$  est perpendiculaire à la face triangulaire visible. Image obtenue par microscopie optique.

pour les mesures aux rayons X, pour lesquelles nous avons utilisé deux échantillons différents :

- Pour les mesures de TDS un monocristal d'une centaine de micron a été choisi dans le lot le plus récent. Le chapitre 4 est dédié, en majeure partie, à l'analyse de l'ordre cristallin selon l'axe  $\vec{c}$ . J'estime que l'empilement des plans, selon l'axe  $\vec{c}$ , est correct sur trois mailles primitives en moyenne, en accord avec une étude précédente [57].
- Pour les mesures IXS, nous avons utilisé le plus grand monocristal disponible (Fig. 3.1) : l'échantillon 13-C8 de dimensions approximatives  $400^2 \times 100 \mu m$  ( $\vec{a} \times \vec{b} \times \vec{c}$ ). Il a la forme d'un tétraèdre tronqué<sup>1</sup>. La face triangulaire la plus grande croît perpendiculairement à l'axe  $\vec{c}$ , et la structure lamellaire est légèrement visible sur les trois pentes adjacentes. La mosaïcité de la tache (1,1,0) est de  $0.12^\circ$  lors d'une rotation autour de l'axe  $\vec{c}$  (Fig. 3.2), ce qui traduit un ordre cristallin raisonnable dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ . La mesure a été faite à une énergie de 17.798 keV, et la fenêtre du détecteur était grande ouverte :  $60 mm \times 60 mm$ , ce qui correspond à une résolution/zone angulaire d'intégration de  $0.5^\circ$ . La tache (1,1,0) apparaît alors à un angle de Bragg d'environ  $12^\circ$ . Le long de l'axe  $\vec{c}$ , nous supposons que ce cristal est similaire à celui mesuré en TDS, c'est-à-dire que l'empilement est correct sur trois mailles primitives en moyenne.

Les propriétés supraconductrices de l'échantillon 13-C8 ont déjà été déterminées par mesures de chaleur spécifique AC [55] et par mesures de longueur de pénétration magnétique [26]. Sa température critique est de 6.05 K avec une largeur de transition de 0.4 K, ce qui souligne l'homogénéité de cet échantillon. D'autre part des mesures de microscopie tunnel à balayage [41], sur des échantillons du même lot, montrent l'absence de CDW jusqu'à 100 mK.

Après cette présentation des échantillons utilisés, j'aborde la recherche de signaux précurseurs d'une CDW dans  $2H-NbS_2$  : les phonons mous. Pour cela, je commence par présenter le résultat des mesures de diffusion diffuse. Ces mesures fournissent en effet des indications sur la présence d'éventuels phonons mous, ainsi que leurs positions dans l'espace réciproque.

## 3.2 Diffusion diffuse

Le TDS possède une très grande sensibilité et permet de détecter la diffusion diffuse entre les pics de Bragg. Les expériences ont été réalisées par Alexei Bosak sur la ligne ID29 à l'ESRF avec un détecteur

1. Pyramide à base triangulaire dont tous les sommets sont tronqués

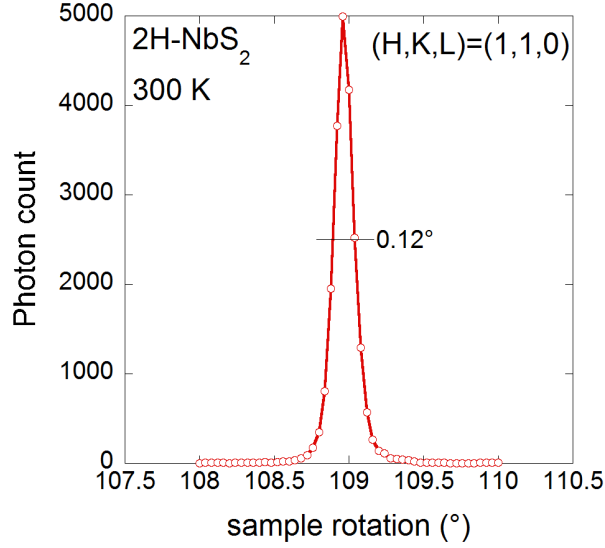


FIGURE 3.2 – Échantillon 13-C8 : largeur de la tache  $(1,1,0)$  lors d'une rotation de l'échantillon autour de l'axe  $\vec{c}$  (mesurée sur ID28, immédiatement avant les mesures IXS).

PILATUS 6M situé à 200 mm de l'échantillon. La longueur d'onde utilisée est  $\lambda = 0.6966 \text{ \AA}$ , soit 17.80 keV. 3600 clichés ont été acquis en trois dimensions avec un temps d'exposition de 0.25 s et  $0.1^\circ$  d'oscillation. Ceci permet de reconstruire la diffusion diffuse des rayons X dans un plan arbitraire.

Dans le plan  $(H,K,0)$  de  $2H\text{-NbS}_2$  à 300 K et 77 K (Fig. 3.3), les pics de Bragg sont fins ( $0.13^\circ$ ), même si la saturation de l'image peut donner une impression trompeuse. Ils forment le réseau triangulaire caractéristique de la structure dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ . Deux pics de Bragg adjacents sont reliés par le vecteur  $\vec{a}^*$  ou ses équivalents. Pour se référer au point au centre d'une des zones de Brillouin, j'utilise la notation standard  $\Gamma$ . Le point en bord de zone situé à équidistance de deux pics de Bragg adjacents (*i.e.* en  $\Gamma + \vec{a}^*/2$ ) est noté M. Enfin le point situé en  $\Gamma + \vec{a}^*/3 + \vec{b}^*/3$  est noté K. Ces deux dernières notations sont aussi standards. Du point de vue de la maille primitive en trois dimensions, le point M désigne le centre d'une face rectangulaire, et le point K correspond au milieu d'une arête selon  $\vec{c}^*$ . La notation  $\Gamma M$  est donc équivalente à  $\vec{a}^*/2$ , et  $\Gamma K$  à  $\vec{a}^*/3 + \vec{b}^*/3$ .

### Analyse de la diffusion diffuse

Des petits pics satellites peu intenses sont visibles à 77 K. Je reviendrai sur l'analyse de ces petits pics satellites dans le chapitre 4. La position de ces pics rappelle ceux de la CDW dans les composés de type 1T.

Des lignes de diffusion diffuse sont discernables entre les pics de Bragg à 300 K, et elles sont encore plus intenses à 77 K. Ces lignes sont présentes seulement selon la direction  $\Gamma M$  et, plus précisément, seulement si la géométrie de diffusion sélectionne les phonons longitudinaux (cf. Fig. 3.4 et ellipses blanches dans la Fig. 3.3). Aucune diffusion diffuse n'est visible pour la géométrie transverse (ellipse noire). Ceci indique la présence d'une modulation longitudinale selon  $\Gamma M$ .

Par ailleurs, la tache diffuse est centrée sur un tiers de  $a^*$  et sa largeur est d'environ un cinquième de  $a^*$ . Ceci correspond donc à une modulation dont la période est d'environ trois fois  $a$  et la longueur de cohérence d'environ 5 fois  $a$ . La position de cette tache et sa largeur rappellent fortement les phonons mous précurseurs de la CDW dans le composé parent  $2H\text{-NbSe}_2$ , et les dichalcogénures de façon plus générale [49]. Mais ces données ne permettent pas de savoir si cette modulation est due à un phénomène statique (CDW/distorsion) ou bien à un phénomène dynamique (phonons, ou autres types d'excitations possibles). Dans ce dernier cas, l'augmentation de la diffusion diffuse à basse température témoignerait bien de la présence de phonons mous, créant une forte densité de modes à basse énergie (cf. Éqn. 2.23).

Pour savoir s'il s'agit d'une modulation à énergie nulle (statique) ou non nulle (dynamique), il est nécessaire de mesurer le spectre énergétique de la diffusion diffuse par une technique inélastique, telle que l'IXS.

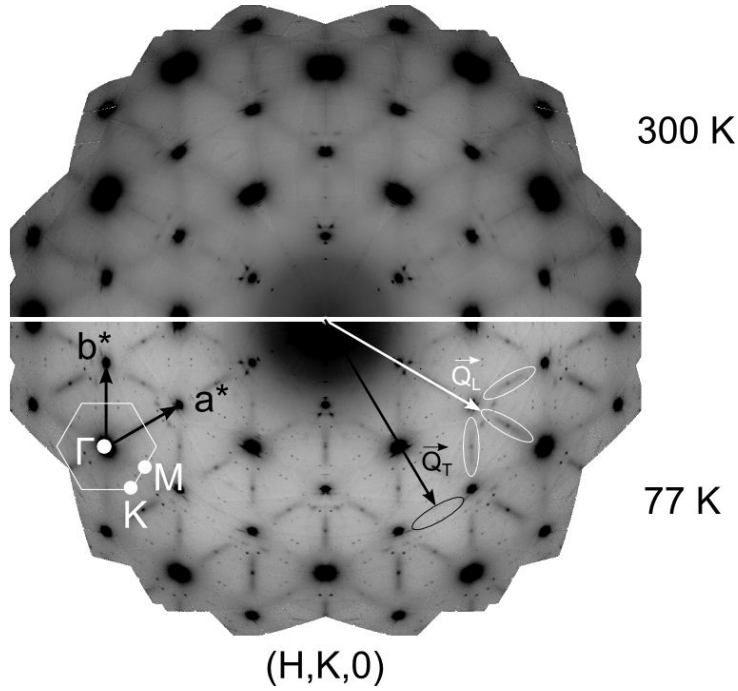


FIGURE 3.3 – Reconstruction de la diffusion diffuse des rayons  $X$  dans le plan  $(H,K,0)$  de  $2H\text{-NbS}_2$  à  $300\text{ K}$  et  $77\text{ K}$ , d'après une cartographie 3D de la diffusion thermique diffuse. Une symétrisation a été appliquée. De l'intensité diffuse est présente seulement le long de  $\Gamma\text{M}$  et, plus précisément, seulement si la géométrie de diffusion sélectionne les phonons longitudinaux (ellipses blanches). Aucune diffusion diffuse n'est visible pour la géométrie transverse (ellipse noire). À  $77\text{ K}$ , de petites taches supplémentaires et très peu intenses sont visibles (voir texte).

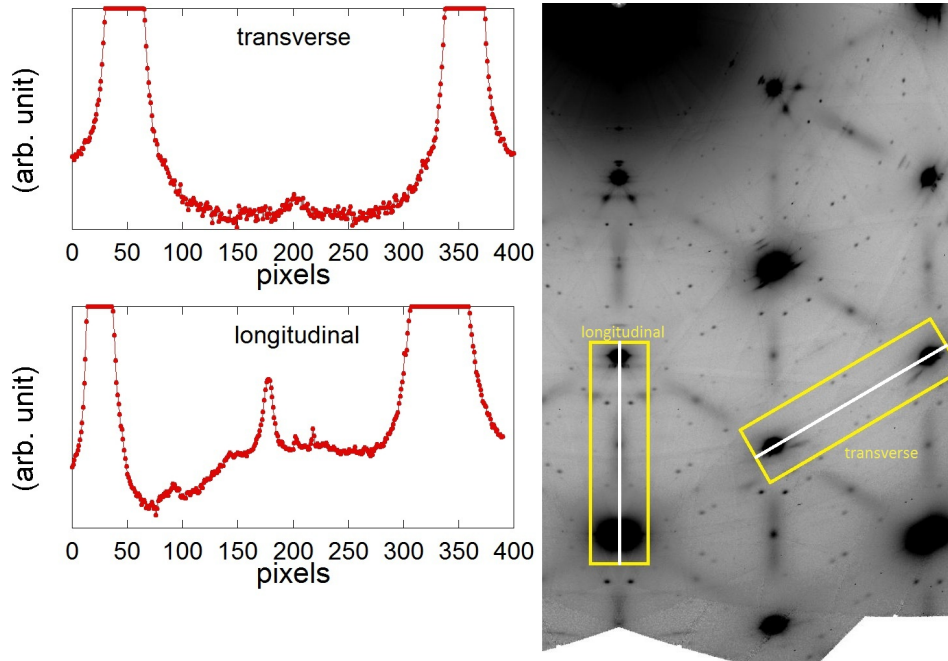


FIGURE 3.4 – Profil d'intensité de la diffusion diffuse le long d'une direction dans l'espace réciproque qui sélectionne les phonons transverse (respectivement les phonons longitudinaux). La même constante a été soustraite à l'intensité des deux profils.

### 3.3 Mesures inélastiques de la dispersion des phonons longitudinaux

Nous avons mesuré la dispersion expérimentale des phonons longitudinaux de  $2\text{H-NbS}_2$ , le long des deux lignes de haute symétrie dans le plan  $(\vec{a}^*, \vec{b}^*)$  et à basse énergie. Ces mesures ont été réalisées sur la ligne de lumière ID28 à l'ESRF.

#### 3.3.1 Configuration de la ligne de lumière

Nous avons effectué des mesures IXS avec des photons d'énergie 17.794 keV ou 21.747 keV (respectivement : réflexion (9,9,9) ou (11,11,11) du monochromateur). Les résolutions correspondantes en énergie étaient respectivement de 2.6 meV et 1.8 meV FWHM (déterminées par régression lorentzienne sur le pic élastique) au prix d'un flux divisé par 4 dans le second cas. Le faisceau de rayons X était focalisé à des dimensions transverses de  $200 \times 60 \mu\text{m}$  (largeur  $\times$  hauteur). L'échantillon était placé avec l'axe  $\vec{c}$  perpendiculaire au faisceau de rayons X incidents, et avec le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ , *i.e.* (H,K,0), parallèle au plan horizontal du laboratoire où sont répartis les détecteurs/analyseurs.

Les fenêtres des analyseurs étaient en configuration étroite, 20 mm horizontalement et 60 mm verticalement. La résolution en impulsion correspondante en configuration (11,11,11) (resp. (9,9,9)) était de  $0.017 \text{ \AA}^{-1}$  (resp.  $0.014 \text{ \AA}^{-1}$ ) dans le plan (H,K,0) et  $0.051 \text{ \AA}^{-1}$  (resp.  $0.042 \text{ \AA}^{-1}$ ) dans la direction (0,0,L), à comparer aux dimensions de la zone de Brillouin :  $a^* \approx 2.2 \text{ \AA}^{-1}$  (soit 0.7%) et  $c^* \approx 0.53 \text{ \AA}^{-1}$  (soit 9%).

Les mesures ont été effectuées à 14 températures différentes entre 300 K et 2 K (cryostat à  $^4\text{He}$  pompé en continu). À la plupart des températures, nous avons acquis les spectres d'énergie en une soixantaine de positions de l'espace réciproque, réparties le long et autour des lignes de symétrie  $\Gamma\text{M}$  et  $\Gamma\text{K}$ . Les spectres étaient généralement constitués de 50 points uniformément répartis entre -5 et 30 meV, et le temps de comptage était de 45 s par point (soit 45 min/spectre) en configuration (9,9,9) ou 170 s (soit 2h30/spectre) en configuration (11,11,11).

Les spectres d'énergie ont été acquis :

- le long de  $\Gamma\text{M}$  entre les positions (3,0,0) et (3.5,0,0)
- selon  $\Gamma\text{K}$  entre les positions (3,0,0) et (3.3,0,3,0)
- et selon ML entre les positions (2.5,0,0) et (2.5,0,1)

D'après les calculs *ab initio* (je reviendrai sur ces calculs un peu plus loin), ces positions sélectionnent essentiellement les phonons polarisés longitudinalement.

#### 3.3.2 Résultats

##### Ligne ML

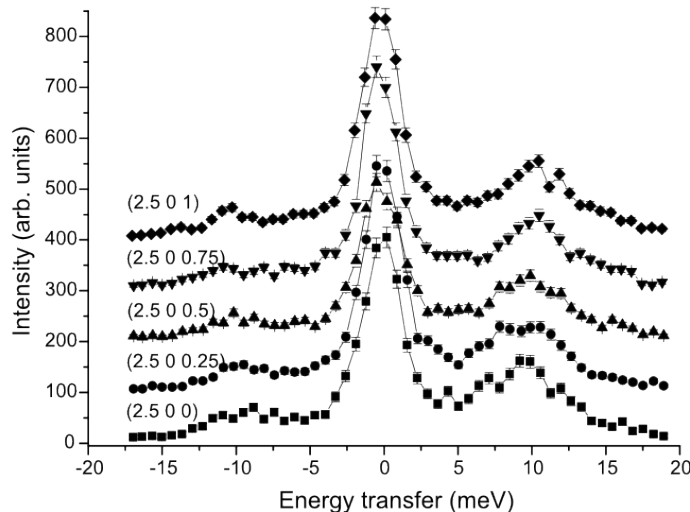


FIGURE 3.5 –  $2\text{H-NbS}_2$ , spectres IXS à 100 K de  $(2.5,0,0)$  à  $(2.5,0,1)$ . L'énergie du pic de phonon à basse énergie ( $\approx 10 \text{ meV}$ ) varie peu selon l'axe  $\vec{c}^*$ .

Parmi les trois coordonnées dans l'espace réciproque, notre plus grande incertitude était selon la direction  $\bar{c}^*$  : environ 7%. Mais nous avons constaté que la position selon l'axe  $\bar{c}^*$  a peu d'influence sur la position en énergie des phonons. Autrement dit, les branches de phonons sont peu dispersives selon l'axe  $\bar{c}^*$ , au moins à basse énergie (Fig. 3.5). Ceci est très certainement dû à la structure bidimensionnelle de  $2\text{H-NbS}_2$ .

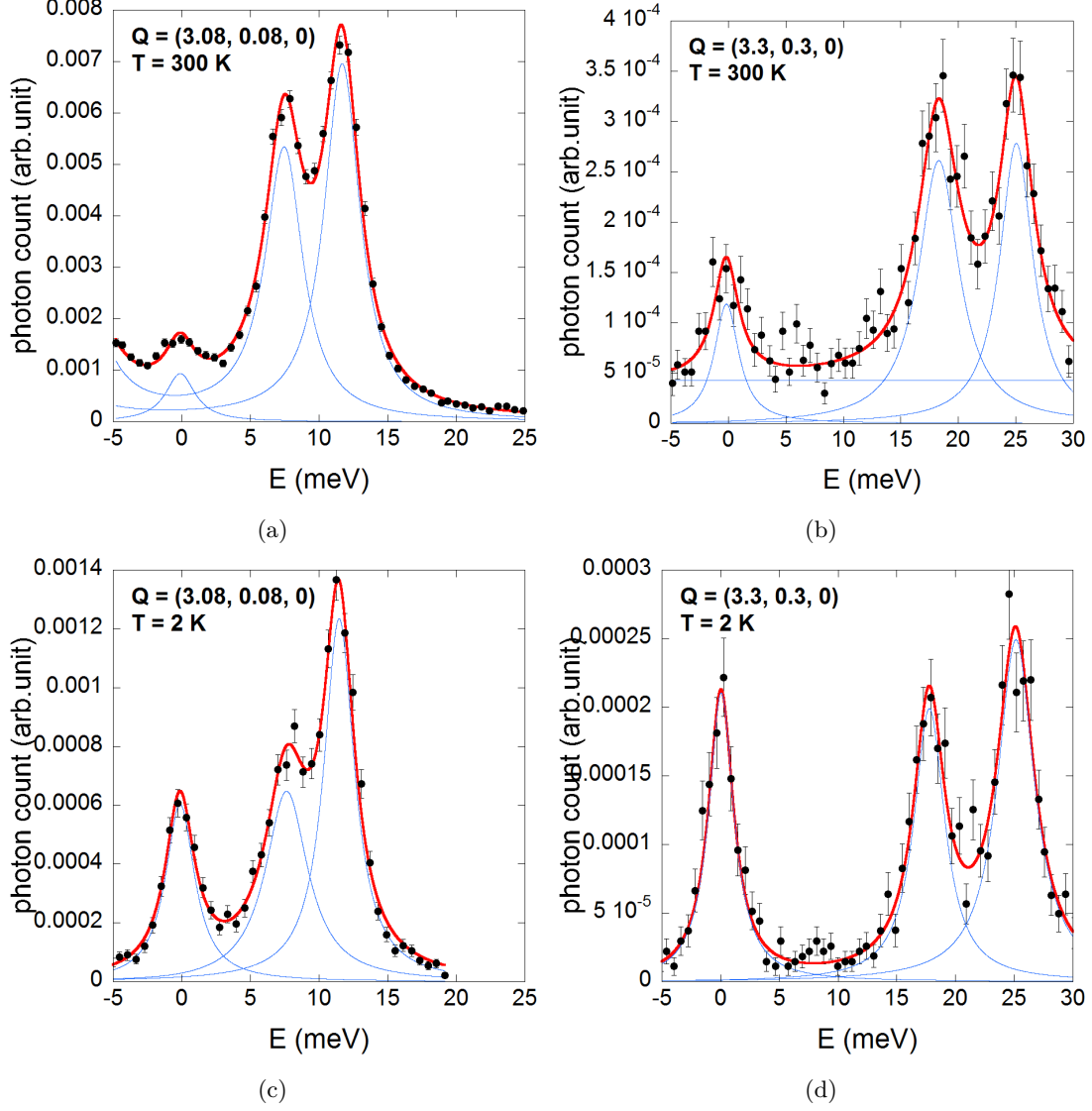


FIGURE 3.6 – Exemples de spectres d'énergie acquis en configuration (9,9,9) le long de l'axe  $\Gamma\text{K}$ . Les points correspondent aux mesures IXS. La ligne rouge représente la régression par : deux Oscillateurs Harmoniques Amortis (OHA) pour les phonons, une lorentzienne pour le pic élastique, et un fond continu constant. Les lignes bleues indiquent les excitations individuellement. L'énergie des phonons est identique à 300 K et 2 K, aux incertitudes près.

### Ligne $\Gamma\text{K}$

La Fig. 3.6 présente des spectres d'énergie typiques où les pics de deux phonons sont bien visibles. Nous avons mesuré la dispersion de ces deux modes sur toute la ligne  $\Gamma\text{K}$  (Fig. 3.7) sauf au voisinage de  $\Gamma$  où l'intensité du pic de Bragg empêche la détection des phonons. La régression des paramètres des phonons sur les spectres expérimentaux a été faite en utilisant la fonction standard [32] de l'oscillateur harmonique amorti (OHA) avec facteur de Bose. La position des phonons est déterminée au mieux à 0.2 meV près, d'après la matrice de covariance de la régression. Leurs largeurs sont limitées par la

résolution expérimentale, aux incertitudes près.

Au milieu de  $\Gamma K$ , l'énergie de chacun des phonons est déterminée avec une incertitude plus grande car les deux pics de phonons se chevauchent. Ceci explique sans doute aussi la petite augmentation apparente de la largeur des phonons. Enfin, je constate que l'énergie des phonons est identique à 300 K et 2 K, aux incertitudes près. Nous ne détectons pas de phonons mous selon cette ligne de symétrie et dans cette gamme de température. Ceci est en bon accord avec l'absence de diffusion diffuse dans cette direction, comme nous l'avons vu dans la section précédente.

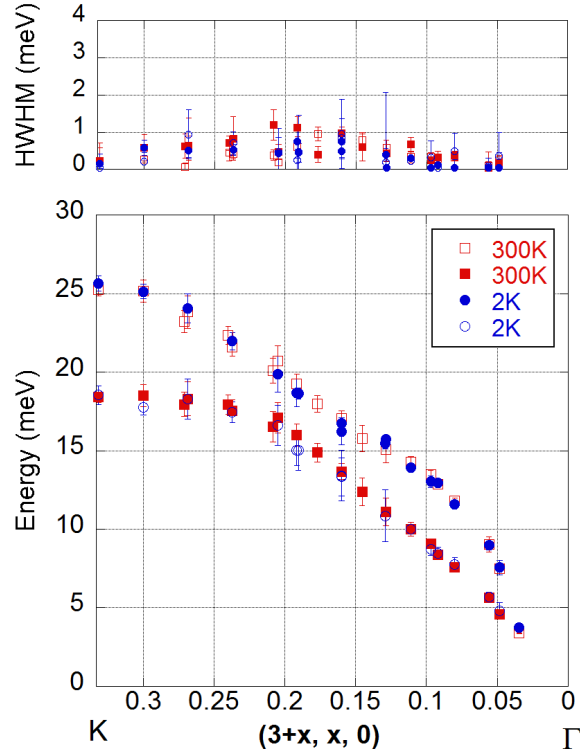


FIGURE 3.7 – Dispersion et demi-largeur à mi-hauteur intrinsèque (déconvoluée de la résolution expérimentale) des deux modes de phonons mesurés selon  $\Gamma K$ . L'incertitude sur le résultat de la régression augmente au milieu de  $\Gamma K$ , car les deux pics de phonons se chevauchent.

## Ligne $\Gamma M$

La Fig. 3.8 présente les deux types de spectres mesurés le long de la ligne  $\Gamma M$ . Exceptionnellement, le long de cette ligne de symétrie et uniquement à 300 K, nous avons effectué des mesures jusqu'à 60 meV.

- En  $(3.15,0,0)$ , nous détectons un pic à 12 meV limité par la résolution. La position de ce pic semble quasi indépendante de la température. À plus haute énergie, nous mesurons un deuxième pic peu intense autour de 32 meV, ce pic est très large ( $\approx 5$  meV FWHM déconvoluée) et pourrait correspondre à plusieurs phonons. Enfin un troisième pic très peu intense est probablement présent à 47 meV.
- En  $(3.45,0,0)$ , nous mesurons un pic large (3 meV FWHM déconvoluée) à basse énergie (14 meV). À plus haute énergie, nous observons une deuxième excitation bien visible et limitée par la résolution autour de 40 meV. Enfin, de nouveau, une troisième excitation très peu intense est probablement présente autour de 47 meV. Nous constatons que la position du pic à basse énergie dépend fortement de la température : passant de 14 meV à 300 K, à 7 meV à 2 K, tandis que sa largeur intrinsèque semble doubler. Ceci est la signature d'un mode de phonon mou.

J'ai aussi cherché si un pic élastique caractéristique d'une CDW émergeait à basse température. Mais j'ai constaté qu'il ne se dégage aucune tendance dans l'évolution de l'amplitude du pic élastique, ou dans l'évolution du ratio entre l'amplitude du pic élastique et l'amplitude du phonon. Ces deux quantités semblent varier de façon aléatoire selon la température et la position dans l'espace réciproque. Ainsi, la présence d'un pic élastique est sans doute plutôt lié aux phénomènes de diffusion élastique variés rencontrés sur le trajet du faisceau.

Nous avons réalisé des mesures selon  $\Gamma M$  à de nombreuses températures intermédiaires. Sur la Fig. 3.9b, une sélection de quelques courbes en  $(3.375,0,0)$ , *i.e.*  $3/4$  de  $\Gamma M$ , montre très clairement l'amollissement progressif du pic associé à un ou des phonons mous. Cet amollissement très fort se retrouve sur une grande gamme de vecteurs d'onde : environ un tiers de  $\Gamma M$  (Fig. 3.9a). À notre connaissance, et d'après la littérature, ceci est la première preuve expérimentale de la présence de phonons mous dans le composé  $2H-NbS_2$ . Les mesures inélastiques le long de l'axe  $\Gamma M$  montrent ainsi que la diffusion diffuse, observée précédemment, est due à la présence de phonons mous.

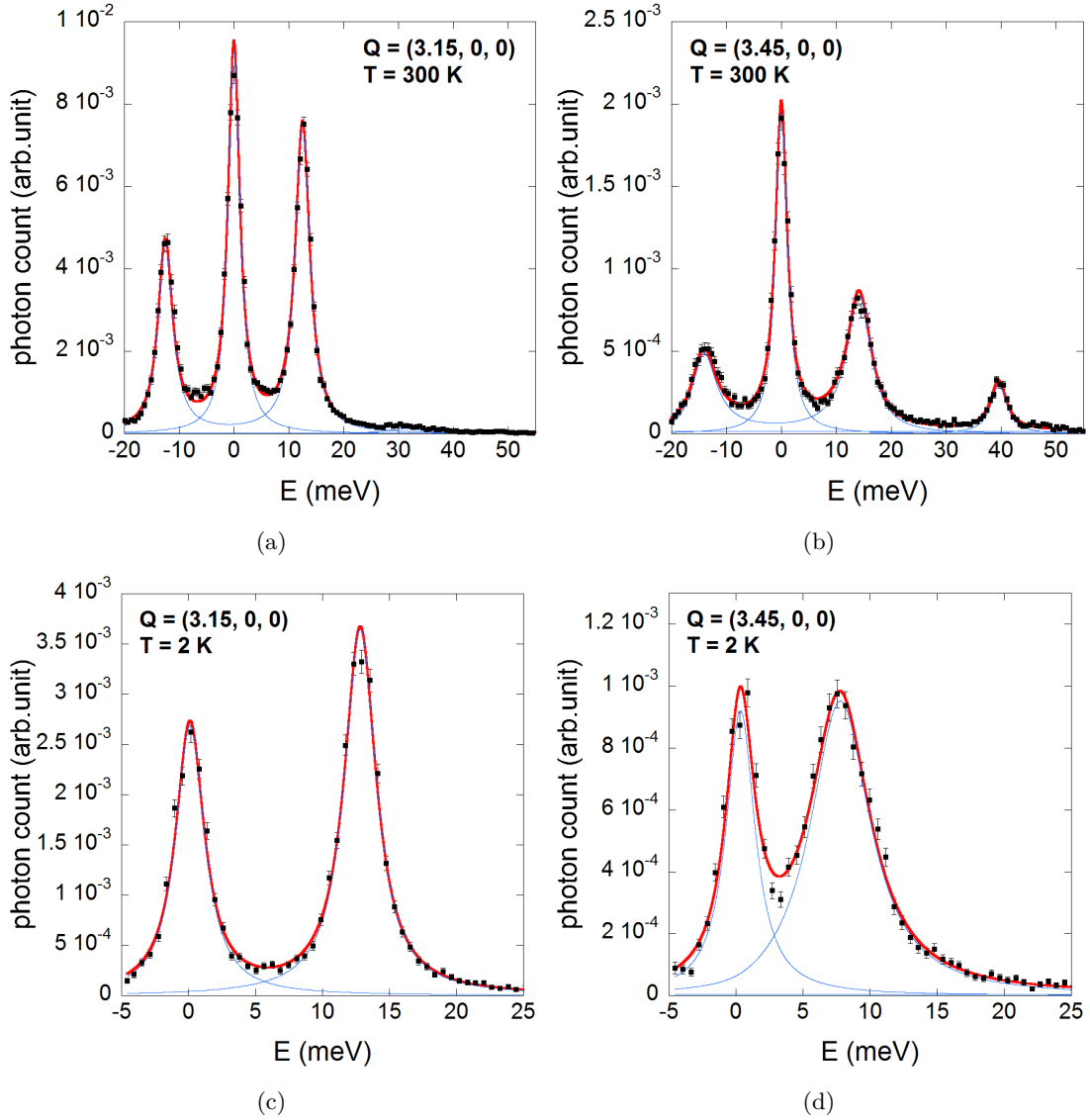


FIGURE 3.8 – Exemples de spectres d'énergie acquis en configuration (9,9,9) le long de l'axe  $\Gamma M$ . Les points correspondent aux mesures IXS. La ligne rouge représente la régression par : un ou deux OHA pour les phonons, une lorentzienne pour le pic élastique, et un fond continu constant. Les lignes bleues indiquent les excitations individuellement. En (3.15,0,0), on observe un pic dont la largeur correspond à la résolution et dont la position en énergie est quasi indépendante de la température. En (3.45,0,0), on observe un pic environ deux fois plus large que la résolution, et dont l'énergie baisse fortement quand la température diminue.



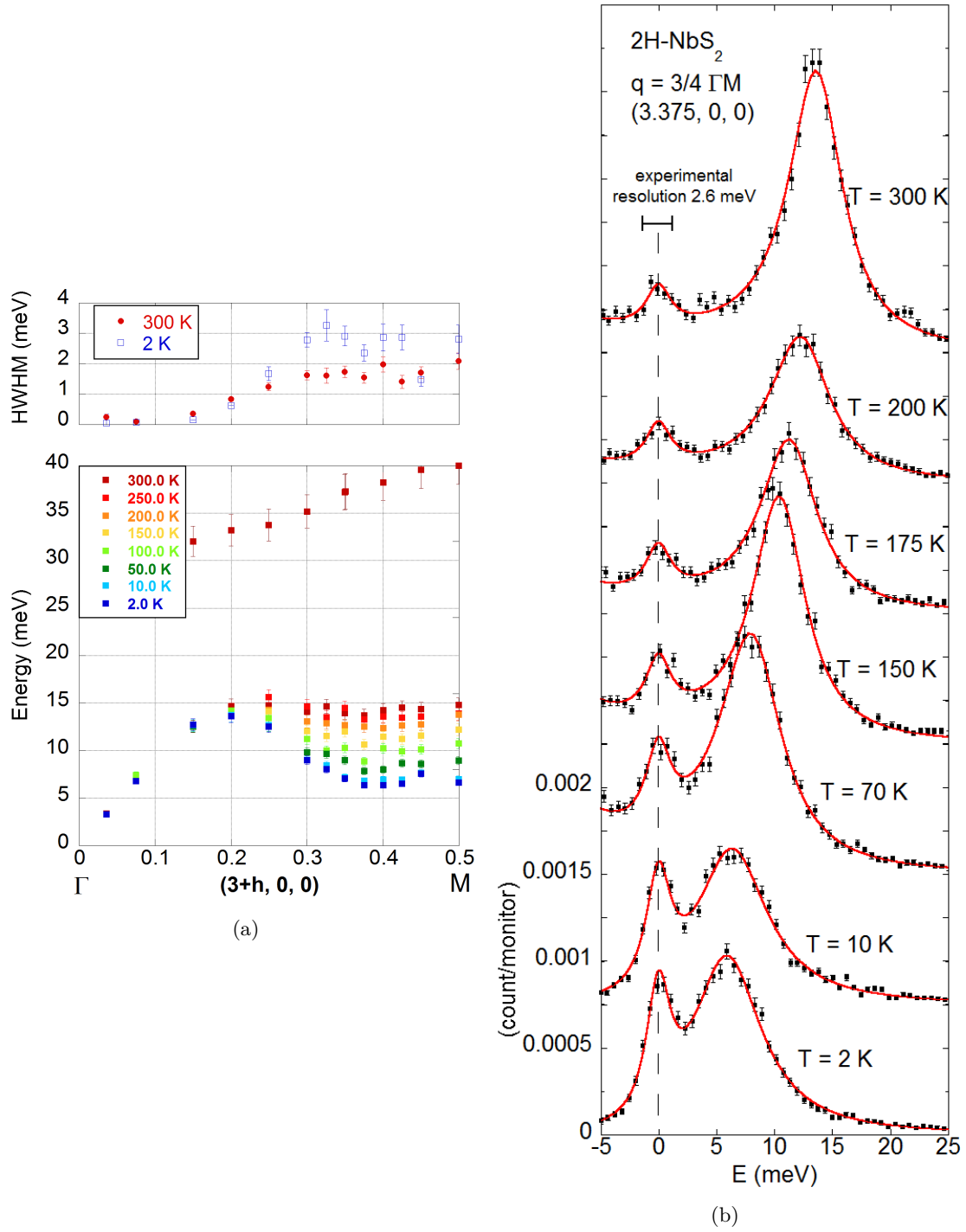


FIGURE 3.9 – (a) Dispersion des phonons selon  $\Gamma$ M, et demi-largeur à mi-hauteur intrinsèque (déconvoluée de la résolution expérimentale) de la branche à basse énergie.

(b) Spectres d'énergie à  $(3.375, 0, 0)$  en fonction de la température. La position en énergie du pic diminue fortement quand la température baisse. Nous constatons que l'amollissement est maximum en ce point de la ligne  $\Gamma$ M. Ce comportement est caractéristique des phonons mous. La largeur de ce pic correspond à environ deux fois la résolution en énergie à 300 K, et à environ quatre fois à 2 K.

## Deux phonons mous ?

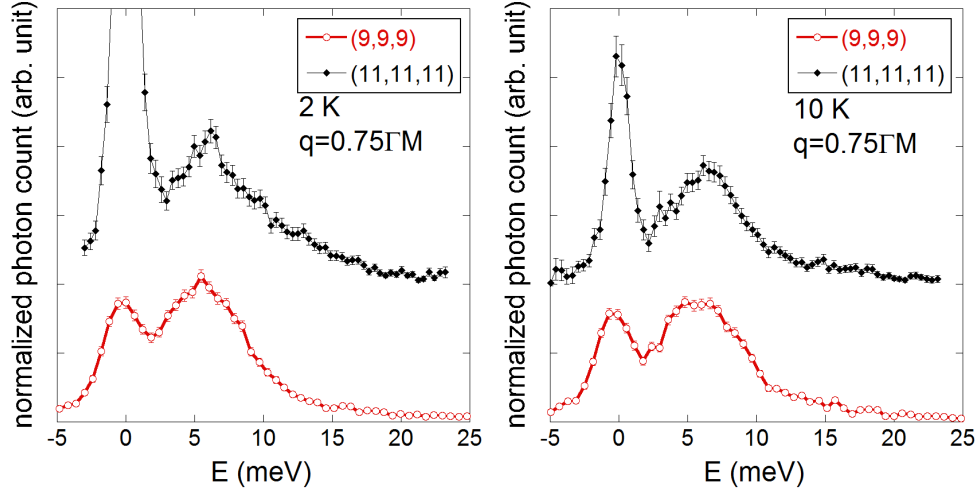


FIGURE 3.10 – Comparaison des spectres obtenus en  $\vec{q} = 0.75\Gamma M$  avec une résolution en énergie de 2.6 meV FWHM en configuration (9,9,9), et avec une résolution de 1.8 meV FWHM en configuration (11,11,11). Le spectre (11,11,11) a été décalé vers le haut pour plus de clarté.

Nous constatons que le pic présentant un fort amollissement est relativement asymétrique et, surtout, excessivement large : environ 4 meV FWHM après déconvolution en configuration (9,9,9) à 300 K, et jusqu'à 6 meV FWHM à 2 K. Ces deux faits semblent indiquer que ce pic est plutôt une superposition de deux phonons mous, bien que l'usage d'une plus haute résolution (1.8 meV FWHM avec la réflexion (11,11,11), Fig. 3.10) ne permet pas de distinguer deux phonons. Notez aussi que la juxtaposition de deux phonons limités par la résolution ne suffit pas à reproduire ces spectres expérimentaux.

Une conclusion possible est donc que deux modes de phonons mous sont présents, mais qu'ils sont tous les deux intrinsèquement élargis. Comme nous allons le voir dans la section suivante, les calculs *ab initio* prédisent effectivement un tel phénomène. D'après les calculs de facteur de structure, nous devons observer près du pic de Bragg (3,0,0) les deux branches longitudinale optique (LO) et longitudinale acoustique (LA), qui sont les deux modes de phonons mous prédits par les calculs. La présence simultanée de ces deux branches semble donc confirmée expérimentalement par le profil large et asymétrique du pic de phonon. Cependant, ces données ne permettent pas de conclure si l'augmentation de la largeur du pic à basse température, de 4 meV à 6 meV FWHM, est due : à une augmentation de la largeur de chacun des phonons, ou à une augmentation du décalage entre les deux phonons à mesure qu'ils s'amollissent, ou les deux à la fois.

### 3.3.3 Conclusion

Dans cette partie, nous avons ainsi mis en évidence la présence de modes de phonons mous dans le composé 2H-NbS<sub>2</sub>. Le fort amollissement observé est un signal précurseur d'une instabilité CDW, ce qui montre qualitativement à quel point 2H-NbS<sub>2</sub> est proche d'une instabilité CDW. Ceci constitue le premier et principal résultat de ce chapitre. Afin d'effectuer une analyse plus détaillée et examiner le rôle des mécanismes physiques responsables de l'amollissement, nous avons comparé nos données expérimentales avec les prédictions des simulations numériques.

## 3.4 Simulations numériques

### Calculs phénoménologiques

Des calculs phénoménologiques [86] ont prédit l'existence de deux modes de phonons mous dans le composé 2H-NbS<sub>2</sub>. Dans ce calcul, les constantes de force entre atomes sont ajustées afin de reproduire correctement l'énergie des phonons en centre de zone de Brillouin ( $\vec{q} = \vec{0}$ ), ces énergies ayant été mesurées à l'époque par des mesures optiques de diffusion Raman (petits triangles en  $\Gamma$  sur la Fig. 3.11a).

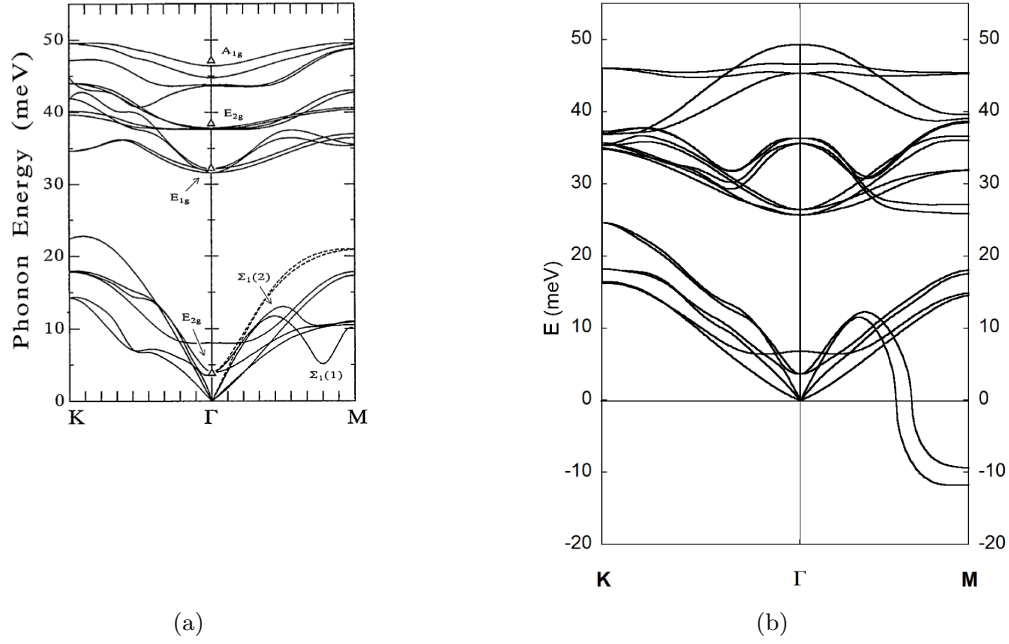


FIGURE 3.11 – Dispersion des phonons de 2H-NbS<sub>2</sub> calculée dans le cadre de l’approximation harmonique. (a) Calculs phénoménologiques prédisant un mode de phonon mou sans instabilité à  $T=0$  K, d’après [86]. (b) Calculs *ab initio* effectués par Matteo Calandra, prédisant une structure instable à  $T=0$  K. Pour simplifier la représentation, une valeur imaginaire pure de l’énergie est représentée par une valeur négative.

### Calculs *ab initio*

Matteo Calandra, de l’IMPMC à Paris, a calculé quasiment *ab initio* l’énergie des phonons de 2H-NbS<sub>2</sub> à température nulle. Le seul paramètre phénoménologique qu’il a utilisé est la valeur du paramètre de maille  $c$ , car sa valeur exacte dépend des forces de Van der Waals entre les plans, qui sont difficiles et coûteuses en temps à reproduire numériquement. Son algorithme utilise la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en réponse linéaire [37], dans l’approximation de densité locale (LDA) et dans l’approximation des phonons harmoniques. La matrice dynamique des phonons a été calculée sur une grille d’impulsions  $10 \times 10 \times 1$  dans l’espace réciproque, et interpolée dans toute la zone de Brillouin. L’intégration électronique a été faite sur une grille d’impulsion  $20 \times 20 \times 6$  avec un lissage de Hermite-Gauss (température électronique)  $T_{\text{elec}} = 0.136$  eV.

D’autre part, Matteo Calandra a aussi calculé *ab initio* la largeur des phonons (inverse du temps de vie) induit par le couplage électron-phonon. La technique utilisée est celle de Allen [1]. Cette quantité ne dépend pas de la nature réelle ou imaginaire de l’énergie du phonon.

### 3.4.1 Résultats des calculs et comparaison avec l’expérience

Le résultat des calculs *ab initio* est présenté Fig. 3.11b où ils sont comparés avec les calculs phénoménologiques. Les valeurs calculées *ab initio* des demi-largeurs à mi-hauteur (HWHM) des phonons sont présentées dans la Tab. 3.1.

Comme on peut le constater à l’abscisse  $\Gamma$  sur la Fig. 3.11a, les calculs phénoménologiques ont été calibrés de façon ad hoc pour reproduire l’énergie des phonons Raman. La comparaison pourrait alors sembler indûment défavorable aux calculs *ab initio* : mais ceux-ci prédisent tout de même les énergies des phonons Raman à haute énergie (entre 30 et 50 meV) à quelques meV près.

#### Ligne $\Gamma K$

Le long de  $\Gamma K$ , les deux types de calculs donnent des résultats similaires en dessous de 30 meV, et différents au-dessus de 30 meV. Les calculs *ab initio* sont en bon accord avec les spectres d’énergie expérimentaux à environ 1 meV près, pour toute la partie du spectre en dessous de 30 meV (Fig. 3.12).

$x \cdot \Gamma\text{M}$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$	$\gamma_4$	$\gamma_5$	$\gamma_6$
0.2	< 0.01	0.01	0.01	< 0.01	0.04	0.03
0.4	0.01	< 0.01	0.06	0.05	0.36	0.35
0.6	1.17	0.89	0.04	0.03	0.18	0.12
0.8	1.52	1.04	0.07	0.06	0.19	0.15
1.0	1.36	1.14	0.03	0.08	0.12	0.09

$x \cdot \Gamma\text{K}$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$	$\gamma_4$	$\gamma_5$	$\gamma_6$
1/6	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
2/6	< 0.01	< 0.01	0.02	0.01	0.03	0.03
3/6	0.02	0.01	0.04	0.04	0.04	0.05
4/6	0.02	0.02	0.06	0.06	0.05	0.06
5/6	0.03	0.03	0.07	0.07	0.06	0.06
6/6	0.04	0.03	0.08	0.08	0.06	0.06

TABLE 3.1 – Largeurs  $\gamma$  en meV (demi-largeur à mi-hauteur, HWHM) des six premiers modes de phonons, calculés *ab initio* pour plusieurs positions selon  $\Gamma\text{M}$  (haut) et  $\Gamma\text{K}$  (bas). Les positions sont exprimées comme une fraction  $x$  de  $\Gamma\text{M}$  (respectivement de  $\Gamma\text{K}$ ). À chaque position  $x$ , les  $\gamma$  sont triées par ordre croissant de l'énergie du phonon correspondant.

D'autre part, les largeurs de phonons calculées le long de  $\Gamma\text{K}$  sont inférieures à la résolution expérimentale (1.3 meV HWHM). Expérimentalement, je constate certes que la HWHM déconvoluée peut atteindre 1 meV au milieu de  $\Gamma\text{K}$ . Mais cette valeur présente une grande incertitude liée au chevauchement des deux phonons en milieu de zone. J'attribue donc cette différence à la difficulté de la régression plutôt qu'à un phénomène physique. De plus, dans les mesures IXS en bord et centre de zone selon  $\Gamma\text{K}$ , on constate effectivement que les largeurs des phonons sont limitées par la résolution.

### Ligne $\Gamma\text{M}$

Le long de  $\Gamma\text{M}$ , les deux types de calculs prédisent la présence de phonons mous. Les calculs *ab initio* prédisent une valeur imaginaire pure<sup>2</sup> de l'énergie des deux modes de phonons les plus bas en énergie. Je rappelle que cette énergie est celle de l'état fondamental à température nulle. Cette situation correspond donc à une instabilité structurale : la structure cristallographique observée habituellement à haute température devrait être instable en dessous d'une certaine température. Une CDW devrait alors apparaître en dessous de cette température, avec un vecteur d'onde proche de  $\vec{q} = \Gamma\text{M} = 0.5\vec{a}^*$  car le « maximum » de la valeur imaginaire pure est prédit au point M. Les résultats des calculs *ab initio* ne s'accordent donc pas avec ceux de l'expérience. Expérimentalement, nous avons vu que l'on observe un amollissement marqué d'un pic de phonons mais qui reste toujours à une énergie positive et non nulle (Fig. 3.9a).

« Ironie de la nature », les calculs phénoménologiques reproduisent bien la présence d'un amollissement qui reste à énergie non nulle. Ceci montre que les constantes de force jouent un rôle important, car en choisissant une valeur ad hoc on arrive à bien reproduire la physique du mode mou. En particulier les auteurs constatent que la constante de force de la liaison S-S, au sein d'un feuillet S-Nb-S, est déterminante. Plus la valeur de cette constante de force augmente, plus l'énergie du mode de phonon mou augmente [86, p. 162]. Notez que la masse des atomes joue le rôle inverse de la constante de force sur l'énergie d'un phonon ( $\omega \propto \sqrt{k/m}$ ), et comme le soufre est deux fois plus léger que le sélénium, cela suggère intuitivement que l'amollissement est réduit par rapport à 2H-NbSe<sub>2</sub> car le soufre est trop léger. Mais, si l'on poursuit ce raisonnement jusqu'au bout [39] : pour que la transition CDW n'ait pas lieu dans 2H-NbS<sub>2</sub>, il faudrait que l'énergie de point zéro soit suffisante pour empêcher le système de s'ordonner même à température nulle, à la manière du paramagnétisme quantique ou du paraélectrique quantique.

Nous avons effectué l'expérience la plus précise possible avec les meilleurs échantillons dont nous disposions, mais à la décharge des calculs *ab initio*, il faut noter que la pureté du polytype des échantillons n'est pas parfaite. Comme nous allons le voir dans le chapitre suivant, la synthèse de 2H-NbS<sub>2</sub> est particulièrement délicate, et à cette occasion je montrerai d'ailleurs des soupçons de traces d'instabilité au point M (section 4.3).

2. représentée par une valeur négative sur la Fig. 3.11b.

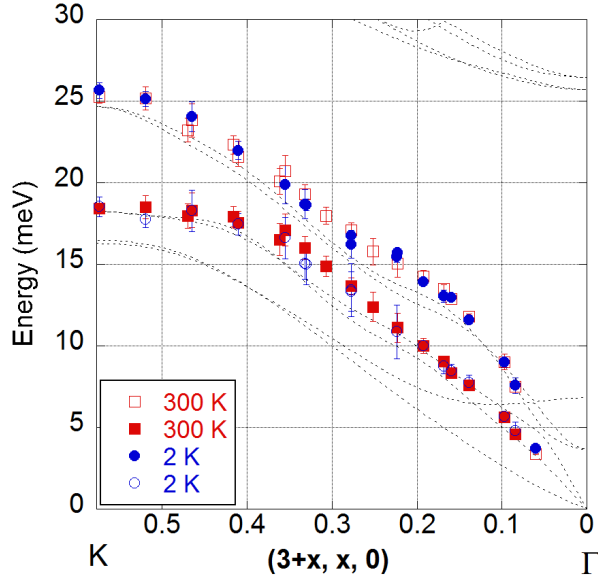


FIGURE 3.12 – *Dispersions expérimentales des phonons selon  $\Gamma K$  dans  $2H-NbS_2$ , à température ambiante (carrés rouges) et à 2 K (disques bleus), comparées aux calculs *ab initio* des phonons harmoniques à température nulle (lignes en traits pointillés).*

Par ailleurs, d'après les calculs *ab initio*, le couplage électron-phonon est responsable d'un fort élargissement des deux modes de phonons mous, sur une vaste gamme de vecteurs d'onde : de 0.6 à 1.0  $\Gamma M$  dans la Tab. 3.1. Ceci est en bon accord avec l'expérience : nous avons observé un pic limité par la résolution au début de la branche  $\Gamma M$ , et dont la largeur est de deux à trois fois la résolution expérimentale au voisinage de 0.75  $\Gamma M$  (*i.e.* (3.375,0,0)).

### 3.4.2 Conclusion

Nous constatons que les calculs *ab initio* sont en bon accord avec l'expérience selon  $\Gamma K$  et qu'ils prédisent une instabilité qui n'est pas observée expérimentalement selon  $\Gamma M$  : quelle que soit la température, les phonons mous restent toujours à énergie non nulle et la structure reste donc « dynamiquement » stable. Les calculs phénoménologiques semblent mieux reproduire les données expérimentales ce qui suggère que la liaison S-S d'un feuillet S-Nb-S joue un rôle important.

La question se pose alors de savoir pourquoi les calculs *ab initio* sont en désaccord avec l'expérience. Du fait de la dépendance en température des phonons mous, nous proposons que les effets anharmoniques en soient responsables.

## 3.5 Calculs *ab initio* et effets anharmoniques

Dans les calculs *ab initio*, le mécanisme physique qui conduit à un amollissement des phonons est le couplage électron-phonon : en son absence les deux modes de phonons ne sont pas mous [86, Figure 9]. Le désaccord quantitatif entre les calculs *ab initio* et l'expérience semble donc indiquer que les calculs *ab initio* surestiment la force du couplage électron-phonon ou bien qu'ils négligent un phénomène physique qui modère l'effet du couplage électron-phonon.

### 3.5.1 Effets de la température électronique

De façon standard, les calculs *ab initio* sont menés avec une température électronique,  $T_{\text{elec}}$ , de l'ordre du millier de kelvin, afin de lisser la discontinuité du facteur de Fermi-Dirac dans l'occupation des niveaux électroniques. En effet, à température nulle, ce facteur est une fonction de Heaviside (marche). Une telle discontinuité pose alors des problèmes d'intégration numérique car les grilles utilisées dans l'espace réciproque possèdent un maillage fini.

Mais en introduisant une  $T_{\text{elec}}$  sans lien avec la température physique réelle, on devrait normalement réduire artificiellement la susceptibilité électronique  $\chi_0(\vec{q})$  et donc le couplage électron-phonon,

$$\chi_0(\vec{q}) \propto \sum_{\vec{k}} \frac{f_{\vec{k}+\vec{q}} - f_{\vec{k}}}{\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}} \quad (3.1)$$

où  $f_{\vec{k}}$  est le facteur de Fermi-Dirac,  $\varepsilon_{\vec{k}}$  est l'énergie des bandes électroniques, et où la somme porte sur la première zone de Brillouin (cf. Chap. 1).

Dans notre cas, la valeur initiale utilisée dans les calculs est  $T_{\text{elec}} = 0.136 \text{ eV}$ . Cependant, bien que cela corresponde déjà à une température d'environ 1500 K, « normalement » cela n'a pas d'incidence notable sur les résultats du calcul, car cette température reste de l'ordre de 1% de la température de Fermi [52, 135]. Autrement dit, on profite du fait que la valeur du couplage électron-phonon, ou du moins ses effets, ne varient pas notablement tant que  $T_{\text{elec}}$  reste négligeable devant  $T_F$ . Il est certes discutable de qualifier d'*ab initio* des calculs où un paramètre jouit d'une telle liberté, mais  $T_{\text{elec}}$  ne peut cependant pas être qualifiée de paramètre totalement ad hoc, puisque le résultat final est donc censé être qualitativement indépendant de la valeur de  $T_{\text{elec}}$ .

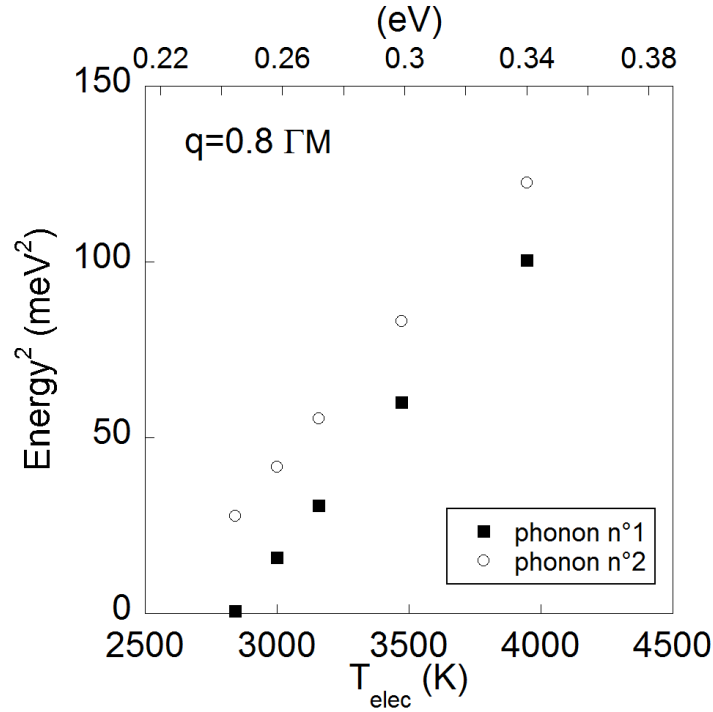


FIGURE 3.13 – Énergies au carré, calculées *ab initio*, pour les deux branches de phonons mous à  $0.8\Gamma\text{M}$ , en fonction du lissage du facteur de Fermi via  $T_{\text{elec}}$  (exprimée en eV et en kelvin).

Or, dans le cas de  $2\text{H-NbS}_2$ , nous constatons que l'énergie des phonons mous dépend fortement de la valeur de  $T_{\text{elec}}$ . La Fig. 3.13 montre que  $T_{\text{elec}}$  a un effet très important sur la renormalisation de l'énergie des phonons mous au voisinage du point M. Ainsi, en choisissant une  $T_{\text{elec}}$  de 0.26 eV, soit environ 3000 K, il est « en apparence » possible de pallier au désaccord des calculs *ab initio* avec l'expérience. En choisissant une telle température, l'intensité du couplage électron-phonon est réduite artificiellement, ce qui, dans les calculs, suffit à stabiliser les phonons mous et faire que leurs énergies calculées à température nulle deviennent réelles et strictement positives. Cette technique a, par exemple, déjà été utilisée dans le cas de  $2\text{H-NbSe}_2$  [132].

Le fait que les énergies calculées des deux phonons mous sont très sensibles à la valeur de  $T_{\text{elec}}$  est un résultat en soit. Ceci met en évidence que la valeur précise du couplage électron-phonon joue un rôle clef pour savoir si l'amollissement des phonons sera total ou non. Notez que cet effet survient uniquement pour les deux phonons mous selon  $\Gamma\text{M}$  : selon  $\Gamma\text{K}$  les énergies des phonons dépendent effectivement très peu de  $T_{\text{elec}}$ .

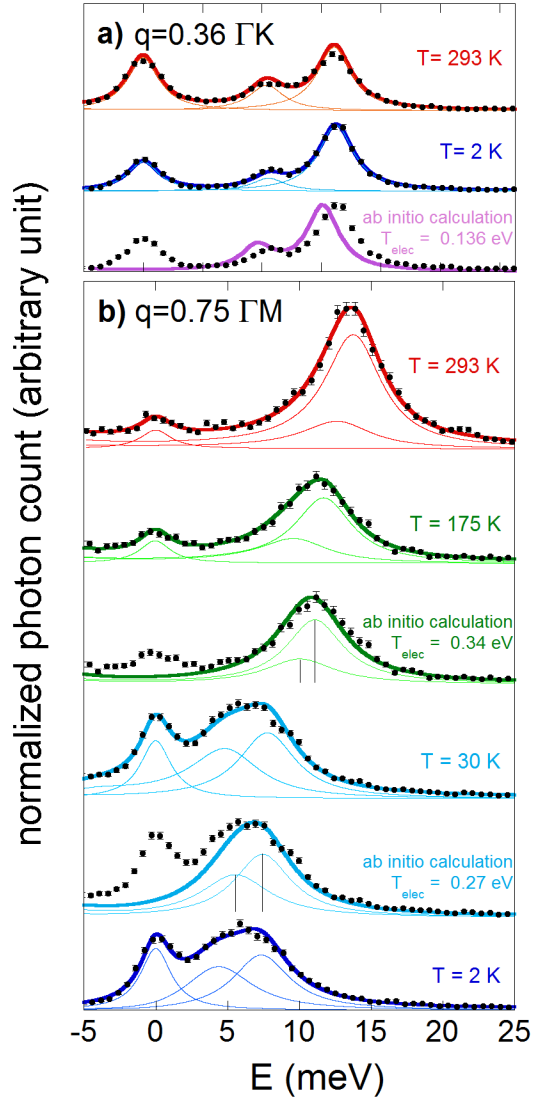


FIGURE 3.14 – (a) Spectres expérimentaux à  $(h, k, l) = (3.184, -0.072, 0)$  superposés à leur régression (convolution d'un OHA avec facteur de Bose et de la résolution expérimentale Lorentzienne). Les calculs de phonons ab initio, convolués par la résolution expérimentale, sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

(b) Spectres expérimentaux à  $(h, k, l) = (3.375, 0, 0)$  pour différentes températures, comparés aux calculs ab initio pour différentes  $T_{\text{elec}}$ . Dans la régression superposée aux spectres expérimentaux, les largeurs et le ratio des amplitudes des deux phonons sont fixés d'après les calculs ab initio (voir texte).

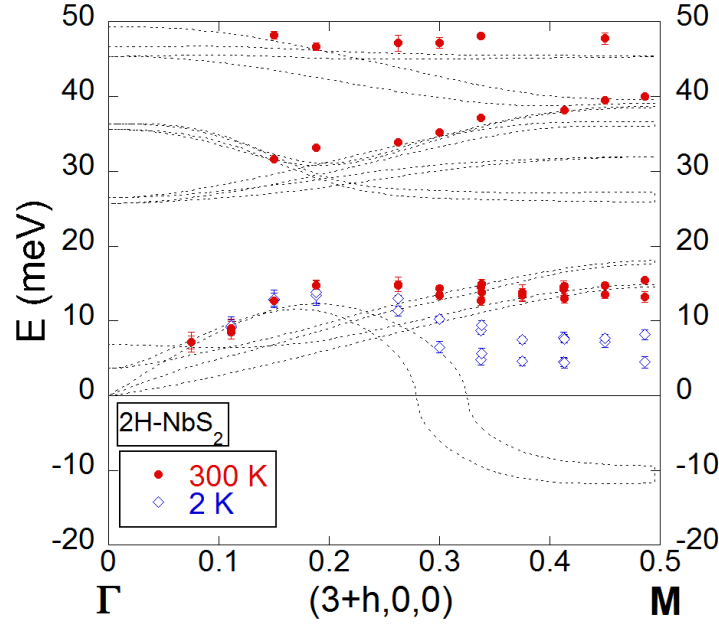


FIGURE 3.15 – Dispersion expérimentale des phonons dans  $2H-NbS_2$  à température ambiante (disques rouges) et à  $2\text{ K}$  (losanges bleus), comparée au calcul *ab initio*, à température nulle des phonons harmoniques (lignes en traits pointillés). Les deux branches de phonons mous le long de  $\Gamma M$  sont presque dégénérées à température ambiante et s'écartent légèrement quand la température diminue.

#### Analyse des spectres en fonction de $T_{\text{élec}}$

La Fig. 3.14 (a) montre que les calculs *ab initio* avec  $T_{\text{élec}} = 0.136\text{ eV}$  sont déjà en bon accord avec les spectres d'énergie expérimentaux selon  $\Gamma K$ . La Fig. 3.14 (b) présente des spectres IXS calculés à  $0.75\Gamma M$ , pour des températures électroniques de  $T_{\text{élec}} = 0.34\text{ eV}$  et  $0.27\text{ eV}$ , et ces spectres sont superposés aux données expérimentales. Je rappelle que, dans ces calculs, la largeur des phonons est seulement due au couplage électron-phonon qui dépend faiblement de  $T_{\text{élec}}$ , et à la convolution par la résolution expérimentale. Nous constatons que les calculs peuvent ainsi reproduire la dépendance en température des données expérimentales, à condition de choisir une  $T_{\text{élec}}$  ad hoc, largement supérieure à la température physique réelle. Dans le mécanisme standard, celui présenté par Grüner [147] et repris par Weber *et al.* [132], l'amollissement des phonons se produit justement à l'échelle de la température de Fermi.

Les résultats de ces calculs *ab initio* peuvent ainsi aider à interpréter les données. Nous avons en effet constaté que le long de  $\Gamma M$ , les deux phonons mous se chevauchent à toute température. Il est donc difficile d'extraire la dépendance en température de chacun à partir des seules données expérimentales, car une régression à deux phonons, où tous les paramètres sont non contraints, donnent des résultats avec des incertitudes de 100% ou plus, et des valeurs parfois nettement non physiques. Ces dépendances en température présentent pourtant un intérêt certain, car elles fournissent des informations supplémentaires sur le mécanisme de la CDW (cf. Chap. 1). Nous nous sommes donc appuyés sur les prédictions du calcul *ab initio* pour tenter de les extraire des données expérimentales.

Pour cela, j'ai de nouveau effectué une régression des paramètres des phonons sur les spectres expérimentaux en utilisant la fonction standard [32] de l'oscillateur harmonique amorti avec facteur de Bose. Mais dans cette seconde régression, j'ai fixé la largeur intrinsèque des phonons à celle calculée *ab initio* pour le couplage électron-phonon (Tab. 3.1). De plus, j'ai aussi fixé le ratio d'amplitude des deux phonons à celui calculé *ab initio* pour différentes  $T_{\text{élec}}$ . Cette procédure permet d'extraire la position (probable) des deux phonons avec une incertitude de  $\pm 0.6\text{ meV}$  en moyenne, comme le montre la Fig. 3.14(b). La Fig. 3.15 présente la dispersion expérimentale extraite par cette procédure, pour les deux phonons mous le long de  $\Gamma M$ .

Parallèlement, la Fig. 3.16 présente la dépendance en température des deux phonons mous au point  $(3.375, 0, 0)$ . Cette dépendance en température est compatible avec la théorie de champ moyen qui prédit une loi de puissance en  $T^{\frac{1}{2}}$ . Étant donné le caractère hybride de cette analyse, ce résultat est évidemment à considérer avec circonspection. Néanmoins, la même loi de puissance est observée expérimentalement



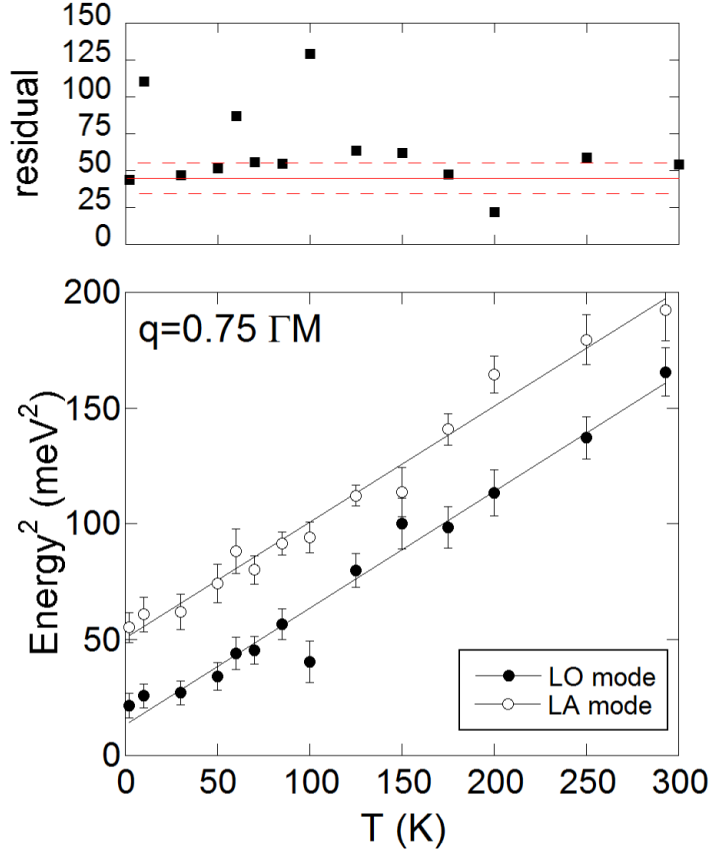


FIGURE 3.16 – Énergies au carré en fonction de la température des deux phonons mous au point  $(H,K,L)=(3.375,0,0)$ , extraites des données expérimentales grâce au calcul *ab initio* (voir texte). Les lignes sont des guides pour les yeux. Statistiquement, si le modèle est correct, le résidu de la régression devrait être en moyenne de 45 (ligne rouge pleine) avec un écart type de 9 (lignes rouges pointillées).

dans  $2\text{H-NbSe}_2$  [132]. De plus, le modèle utilisé pour la régression contient 6 paramètres indépendants, et les spectres contiennent 51 points. Si le modèle est correct, la valeur attendue du résidu de la régression devrait suivre une loi  $\chi^2$  avec une moyenne de 45 et un écart-type de 9 (cf. Chap. 2). Bien que je dispose seulement de 14 valeurs de résidus, la distribution des valeurs semble assez cohérente avec une telle loi.

Enfin, à condition de disposer du temps de faisceau pour refaire l'expérience dans des géométries de diffusion qui sélectionnent exclusivement l'un ou l'autre des deux phonons, il serait relativement simple de mesurer indépendamment ces dépendances en température. Mais, quand bien même notre analyse ne conduirait pas à l'exposant correct, le point que nous voulions mettre en évidence ici est qu'il y a une dépendance en température sur la gamme 2–300 K.

### Une description incorrecte de l'amollissement

En résumé, lorsqu'on augmente la température électronique dans les calculs, le facteur de Fermi est adouci et l'effet du couplage électron-phonon est réduit. Ceci augmente l'énergie des phonons et stabilise le réseau. Cependant, cette augmentation de  $T_{\text{élec}}$  est artificielle : nous insistons fortement sur le fait que ceci n'est pas une description correcte du véritable phénomène physique, puisque pour reproduire l'amollissement, observé expérimentalement entre 2 et 300 K, la température électronique doit être augmentée d'au moins 0.1 eV ( $\approx 1100$  K), et encore plus dans le cas de  $2\text{H-NbSe}_2$  [132] ou  $1\text{T-TiSe}_2$  [131]. Ainsi, même si la température électronique permet de reproduire les données, il ne s'agit pas de l'origine physique de la dépendance en température des phonons.

En revanche, l'anharmonicité (que nous avons amplement évoquée au Chap. 1) est une interaction phonon-phonon. On comprend alors intuitivement que ses effets puissent se manifester dans la gamme 300–2 K. À notre connaissance, il n'y a d'ailleurs pas d'autres mécanismes qui puissent expliquer une

telle dépendance en température. Mais les calculs *ab initio* ne sont pas encore capables d'en tenir compte. Cette explication a déjà été proposée par Varma et Simons [127], qui ont démontré que l'anharmonicité pouvait être responsable d'une réduction d'un ordre de grandeur de  $T_{CDW}$  dans 1T-TaS<sub>2</sub>, et que, de façon plus générale, cela expliquait la valeur anormalement élevée du ratio entre l'amplitude du gap CDW et  $T_{CDW}$ , dans les TMD.

### 3.5.2 Anharmonicité

L'anharmonicité a deux effets majeurs dans un solide. Premièrement, c'est l'origine de l'expansion thermique des solides. Cependant, cette contribution est sans doute négligeable ici, puisque le paramètre de maille dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  ne varie presque pas avec la température :  $a(300\text{ K}) = 3.3295\text{ Å}$ ,  $a(2\text{ K}) = 3.3230\text{ Å}$ . Deuxièmement, lorsque les paramètres de mailles sont constants et que la température augmente, l'interaction phonon-phonon conduit à une augmentation de leurs énergies et à une diminution de leurs temps de vie (inversement proportionnels à leurs largeurs) [13]. Ces contributions de l'anharmonicité, à l'énergie et au temps de vie, s'ajoutent aux contributions standards du couplage électron-phonon. Mais ces dernières ne dépendent de la température qu'à l'échelle de  $T_F$ , comme je l'ai déjà mentionné. Ainsi, une dépendance en température de l'énergie des phonons, à l'échelle de la température ambiante, signale la présence de forts effets anharmoniques.

Sur la Fig. 3.16 nous constatons que le carré de l'énergie des deux phonons en  $(3.375, 0, 0)$ , semble augmenter linéairement avec la température. Cette dépendance en loi de puissance, aussi observée dans 2H-NbSe<sub>2</sub> [132], est typique d'un mode mou. Nous avons vu au Chap. 1 section 1.2.3 qu'à basse température, l'oscillateur harmonique qui décrit ce phonon est associé à un puits de potentiel très aplati, avec un niveau fondamental très bas en énergie. Quand la température augmente, les termes anharmoniques du potentiel, induits par les interactions phonons-phonons [107], font que le puits de potentiel se raidit et donc que l'énergie du niveau fondamental augmente. L'exposant 1/2 de la dépendance en température indique que l'interaction phonon-phonon peut être décrite par une approche champ moyen, *i.e.* en considérant le mode mou en équilibre avec le champ moyen induit par tous les autres phonons [107].

Comme le calcul harmonique prédit une énergie imaginaire (Fig. 3.11b), il n'est pas possible de calculer *ab initio* les coefficients perturbatifs d'ordre trois et quatre dus à la diffusion phonon-phonon. En effet, la « correction » anharmonique est alors aussi grande que l'énergie du phonon elle-même. Il est donc nécessaire de calculer les effets anharmoniques par des méthodes non perturbatives [28]. Mais ces approches requièrent des temps de calcul prohibitifs, au point qu'elles restent à ce jour inapplicables dans le cas de 2H-NbS<sub>2</sub> qui contient six atomes par maille élémentaire.

### 3.5.3 Origine de l'anharmonicité

La question se pose aussi de savoir quelle pourrait être l'origine physique de tels effets anharmoniques. Nous proposons un raisonnement qualitatif basé sur la structure chimique.

Dans l'espace réel, les composantes principales des modes de phonons mous sont les vibrations des atomes de niobium dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ , mais aussi les vibrations le long de l'axe  $\vec{c}$  d'une paire d'atomes de soufre situés l'un au-dessus de l'autre de part et d'autre du plan des atomes de niobium [86]. Le déplacement longitudinal des atomes de niobium dans la direction  $\Gamma M$  correspond justement à un mouvement vers cette paire d'atomes de soufre. Par ailleurs, la distance entre ces atomes de soufre est inhabituellement courte :  $2.97\text{ Å}$ , alors qu'une liaison S-S mesure typiquement  $3.3\text{--}3.4\text{ Å}$  [51]. Cela suggère que le déplacement longitudinal des atomes de niobium pourrait être entravé par le surcoût élastique nécessaire pour écarter les atomes de soufre. Cela pourrait être l'origine microscopique de la forte anharmonicité. Le rôle décisif de la constante de force entre les atomes de soufre au sein d'un feuillet S-Nb-S a déjà été mis en évidence dans l'étude basée sur des calculs de liaisons fortes [86], et aussi dans des calculs *ab initio* sur TiSe<sub>2</sub> [14].

La forte dépendance en température du mode de phonon mou dans la gamme  $300\text{--}2\text{ K}$  avec un exposant champ moyen, alors que les calculs harmoniques de DFT prédisent une instabilité au voisinage du point M, semble indiquer que les effets anharmoniques sont dans ce cas si forts qu'ils suppriment la CDW et stabilisent la structure, mais tout en laissant les propriétés supraconductrices inchangées [84]. De ce point de vue, 2H-NbS<sub>2</sub>, composé le plus léger dans la famille des TMD, est relativement unique puisqu'il est au bord de l'instabilité CDW et n'est stabilisé que grâce aux effets anharmoniques.

### 3.5.4 Incidence sur la supraconductivité

À la vue des différences fondamentales du spectre de phonon entre les directions  $\Gamma K$  et  $\Gamma M$ , que ce soit en fonction de  $T_{\text{elec}}$  dans les calculs, ou de la température réelle dans les expériences, cela suggère fortement que le couplage électron-phonon est fortement anisotrope. Ceci a nécessairement d'importantes conséquences sur les propriétés supraconductrices de  $2H\text{-NbS}_2$ . De ce point de vue, il est instructif de comparer les mesures de gaps supraconducteurs des deux dichalcogénures isoélectroniques  $2H\text{-NbSe}_2$  et  $2H\text{-NbS}_2$ .

Dans  $2H\text{-NbSe}_2$ , les deux valeurs principales du gap supraconducteur [23, 36, 40, 46, 105] qui entrerait en compétition ou collaborerait avec la supraconductivité ont initialement été attribuées [8, 17, 33, 58] à la CDW. Cependant, l'observation dans  $2H\text{-NbS}_2$  de deux valeurs principales du gap supraconducteur très similaires (par les mêmes méthodes : STS [41], chaleur spécifique [55],  $H_{c1}$  [67] et longueur de pénétration magnétique [26]), semble clairement contredire cette hypothèse.

Si le couplage électron-phonon est fortement anisotrope, alors la force d'appariement des paires de Cooper devrait elle-même être anisotrope. Cela suggère que les deux valeurs du gap supraconducteur mesurées dans  $2H\text{-NbS}_2$ , et par extension dans  $2H\text{-NbSe}_2$ , proviennent de l'anisotropie du couplage électron-phonon.

## 3.6 Conclusion

Nous avons mesuré la dépendance en température du spectre de phonon de  $2H\text{-NbS}_2$ , par diffusion thermique diffuse (Thermal Diffuse Scattering, TDS) et par diffusion inélastique des rayons X (Inelastic X-ray Scattering, IXS). Cette étude révèle que  $2H\text{-NbS}_2$  possède deux modes de phonons mous semblables à ceux de  $2H\text{-NbSe}_2$ . Pour les deux branches de phonons longitudinales les plus basses en énergie selon la direction  $\Gamma M$  (*i.e.*  $\vec{a}^*$ ), nous observons un amollissement large, profond et dépendant fortement de la température. Mais, contrairement à  $2H\text{-NbSe}_2$ , les énergies des phonons mous restent non nulles, et ils ne se figent jamais en une distorsion statique du réseau. Cette absence de CDW est en désaccord avec les calculs *ab initio* harmoniques. La dépendance en température, qui suit probablement une loi de puissance de type champ moyen entre 300 et 2 K, est une preuve de la présence de forts effets anharmoniques qui s'opposent aux effets du couplage électron-phonon. Ces effets anharmoniques sont responsables de l'absence de CDW dans  $2H\text{-NbS}_2$ , mais aussi des faibles  $T_{CDW}$  dans les autres TMD [127].

Ainsi  $2H\text{-NbS}_2$ , qui est le plus léger composé parmi les TMD, est un composé à proximité immédiate d'une onde de densité de charge, entravée par les effets anharmoniques. Cependant, ses propriétés supraconductrices ne semblent pas fondamentalement différentes de celles de  $2H\text{-NbSe}_2$ , ce qui suggère que l'élément pertinent pour décrire la supraconductivité dans les TMD est l'anisotropie et la force du couplage électron-phonon, plutôt que la nature de l'état fondamental (CDW versus métal). Cela procure alors une explication naturelle à l'existence d'un gap supraconducteur anisotrope.

## Chapitre 4

# 2H-NbS<sub>2</sub> : Pureté du polytype

Nous avons vu précédemment que pour un dichalcogénure de formule générale MX<sub>2</sub>, différents polytypes peuvent exister. Dans le cas de NbS<sub>2</sub>, deux polytypes sont connus : 2H et 3R<sup>1</sup>. Leurs structures respectives seront représentées un peu plus loin, Fig. 4.3.

Notre étude s'intéresse seulement au polytype 2H-NbS<sub>2</sub>, mais ce polytype n'est thermodynamiquement stable qu'au-dessus d'environ 700° C. À température ambiante la phase de plus basse enthalpie est le polytype 3R. Aussi, pour synthétiser le polytype 2H-NbS<sub>2</sub> on utilise le fait qu'il est cinétiquement stable en dessous de 200° C. La dernière étape de synthèse nécessite donc une trempe, ce qui induira inévitablement un certain désordre, d'autant plus que les feuillets S-Nb-S sont faiblement liés par des interactions de type Van der Waals.

Les cristaux ont été synthétisés par Laurent Cario de l'IMN qui a d'abord vérifié le polytype par diffraction X sur poudre. Comme le montre la Fig. 4.1, la prédominance du polytype 2H est de 99% contre seulement 1% pour le 3R. De plus le polytype de chaque monocristal sélectionné pour nos études a ensuite été vérifié sur un diffractomètre quatre-cercles.

Mais, grâce aux mesures de TDS faites par Alexey Bosak sur ID29, nous disposons d'informations très détaillées sur la structure du cristal. Ces mesures montrent que l'ordre cristallin est excellent au sein d'un feuillet. En revanche, elles montrent aussi que certains pics de Bragg sont élargis selon l'axe  $\vec{c}^*$ , ce qui signale un certain désordre entre les feuillets. J'ai donc cherché à caractériser l'empilement et à quantifier la pureté du polytype 2H, en analysant les résultats expérimentaux de TDS.

Après une présentation générale des données de TDS dans le plan (H,0,L), je présenterai une analyse de la mosaïcité du cristal. Ensuite, par le biais d'une simulation numérique je quantifierai la prédominance du polytype 2H. Enfin, j'analyserai les données de TDS dans le plan (H,K,0), dont certains aspects rappellent ce qui est observé dans les dichalcogénures de type 1T.

### 4.1 Résultats de TDS

La figure 4.2a présente une synthèse des résultats expérimentaux de TDS, pour les deux températures mesurées et dans deux coupes principales de l'espace réciproque : le plan (H,K,0) ou  $(\vec{a}^*, \vec{b}^*)$ , et la plan (H,0,L) ou  $(\vec{a}^*, \vec{c}^*)$ .

Les pics de Bragg sont fins, la pleine largeur à mi-hauteur de la tache (1,1,0) vaut  $0.13 a^*$ , l'ordre cristallin dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  est donc très bon. L'examen de la figure 4.2b montre en revanche un quasi-continuum selon l'axe  $\vec{c}^*$ . Le contraste de la figure est cependant trompeur : les taches sont très élargies et saturées, mais elles restent distinguables. L'élargissement des taches témoigne néanmoins d'un désordre dans l'empilement des couches selon l'axe  $\vec{c}$ .

Expérimentalement, on observe deux types de profils (x,0,L). Comme le montre la Fig. 4.4, selon l'axe  $\vec{c}^*$  les profils (0,0,L), (1,1,L) et (3,0,L) présentent seulement des pics paires, tandis que les profils (1,0,L) et (2,0,L) contiennent aussi des pics impairs, et surtout les pics pairs sont très élargis. Notez que ces profils ont été obtenus en moyennant les résultats de TDS sur un cylindre de rayon  $a^*/3$  autour de chacune des directions  $(x, y, L)$ .

---

1. Il s'agit des notations de Ramsdell : le polytype 2H présente deux feuillets S-Nb-S dans la maille élémentaire, d'où le "2", tandis que le 3R en contient trois. La lettre "H" indique que le réseau global est hexagonal, tandis que "R" signifie rhomboïdal.

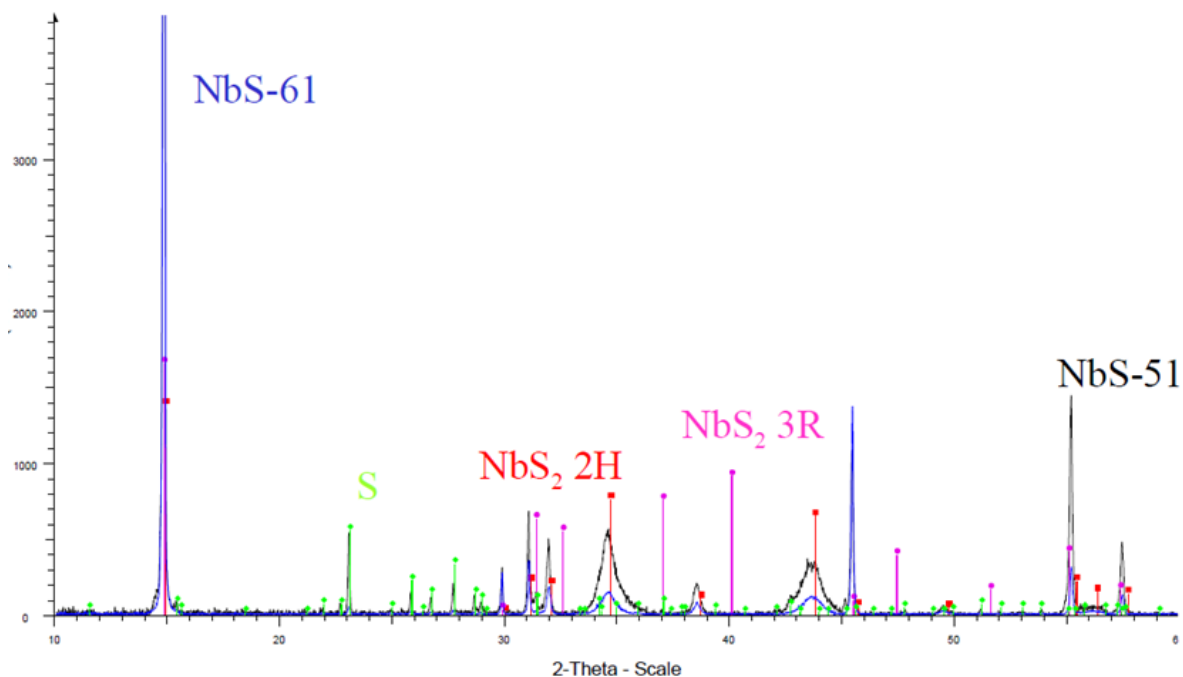


FIGURE 4.1 – Spectre de diffraction X sur poudre de  $2H\text{-NbS}_2$ . La prédominance du polytype 2H est de 99%, contre seulement 1% pour le 3R.

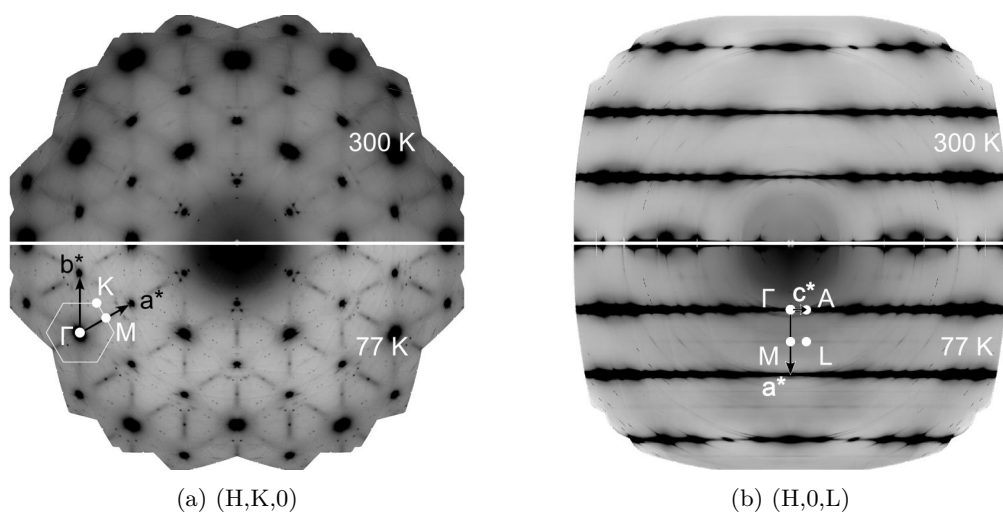


FIGURE 4.2 – Mesures de diffusion diffuse d'un monocristal de  $2H\text{-NbS}_2$ , réalisées par Alexey Bosak sur la ligne ID29 à l'ESRF. (a) Plan  $(\vec{a}^*, \vec{b}^*)$  ou  $(H, K, 0)$  de l'espace réciproque dans un échantillon de  $2H\text{-NbS}_2$ , et (b) plan  $(\vec{a}^*, \vec{c}^*)$  ou  $(H, 0, L)$ .

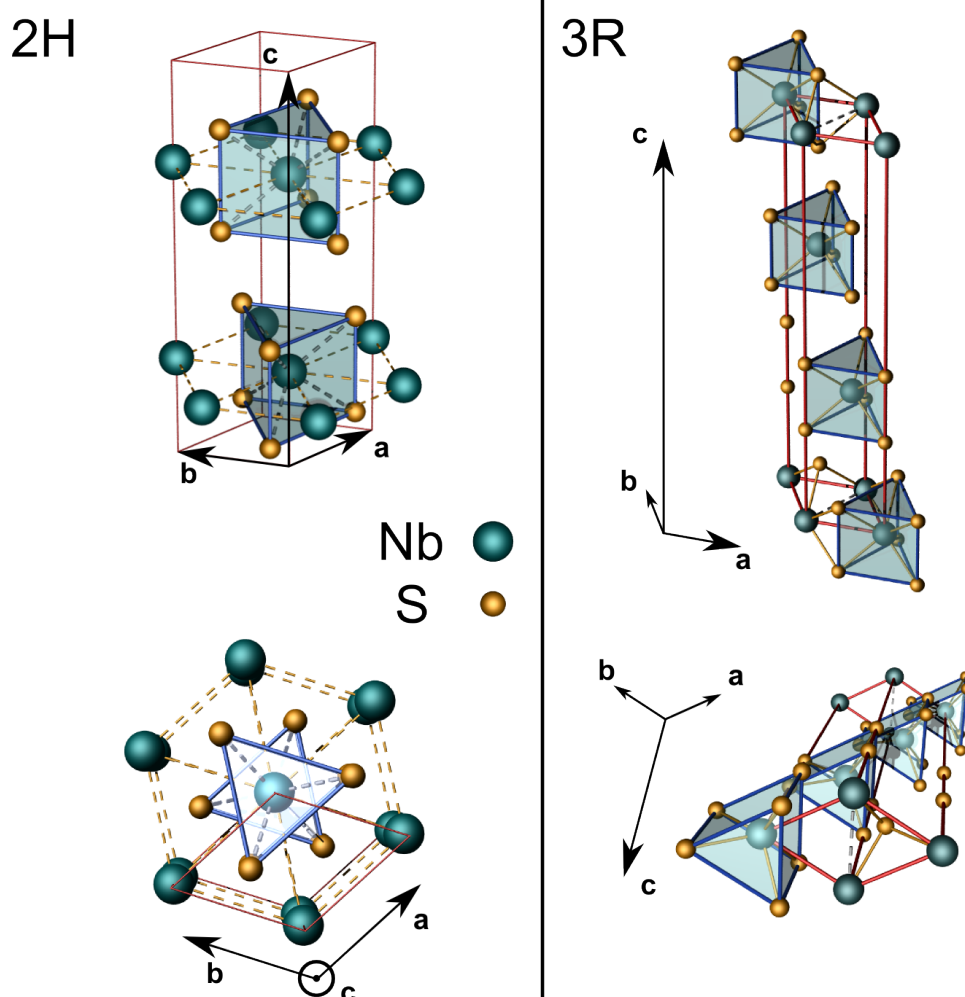


FIGURE 4.3 – Structures cristallographiques de  $2H\text{-NbS}_2$ , à gauche, et  $3R\text{-NbS}_2$ , à droite. Les atomes de niobium sont en vert, les atomes de soufre en jaune. Par symétrie, le facteur de structure des deux polytypes est identique le long des profils  $(0,0,L)$ ,  $(1,1,L)$  et  $(3,0,L)$ .

D'après les tables du NIST [20], j'ai calculé les facteurs de structure pour les polytypes 2H et 3R et je les ai superposés aux résultats expérimentaux. Pour des raisons de symétrie, ces deux facteurs de structure produisent des figures de diffraction identiques selon  $(0,0,L)$ ,  $(1,1,L)$  et  $(3,0,L)$ . En revanche, les facteurs de structure des polytypes 2H et 3R diffèrent selon  $(1,0,L)$  et  $(2,0,L)$ . Ces deux derniers profils permettent donc de discriminer entre les deux polytypes : les résultats expérimentaux indiquent clairement une structure 2H, ce qui confirme les mesures de diffraction sur poudre.

En revanche, il est remarquable que les pics sont très élargis seulement sur les profils où les polytypes 2H et 3R donnent des résultats différents. L'analyse de la largeur de ces pics va justement fournir des informations supplémentaires sur la structure. Mais avant cela, je vais analyser les faibles largeurs des profils  $(0,0,L)$ ,  $(1,1,L)$  et  $(3,0,L)$ , pour tenir compte de l'effet de la mosaïcité.

#### 4.1.1 Mosaïcité

Sur chacun des profils  $(0,0,L)$ ,  $(1,1,L)$  et  $(3,0,L)$ , en ajustant par une Lorentzienne, j'ai observé que la largeur à mi-hauteur est la même pour tous les pics. La figure 4.5 montre la dépendance de cette largeur en fonction du profil considéré. Plus précisément, la largeur est affichée en fonction de la distance de la colonne  $(x, x, L)$  au centre  $\Gamma$  de la première zone de Brillouin. Les trois points sont alignés, ce qui est compatible avec un effet de mosaïcité. On peut le comprendre sans calcul, comme illustré sur le schéma à droite de la figure 4.5 : la figure de diffraction globale est la somme incohérente des figures de diffraction produites par une mosaïque de blocs monocristallins légèrement désalignés. Chacun de ces blocs crée

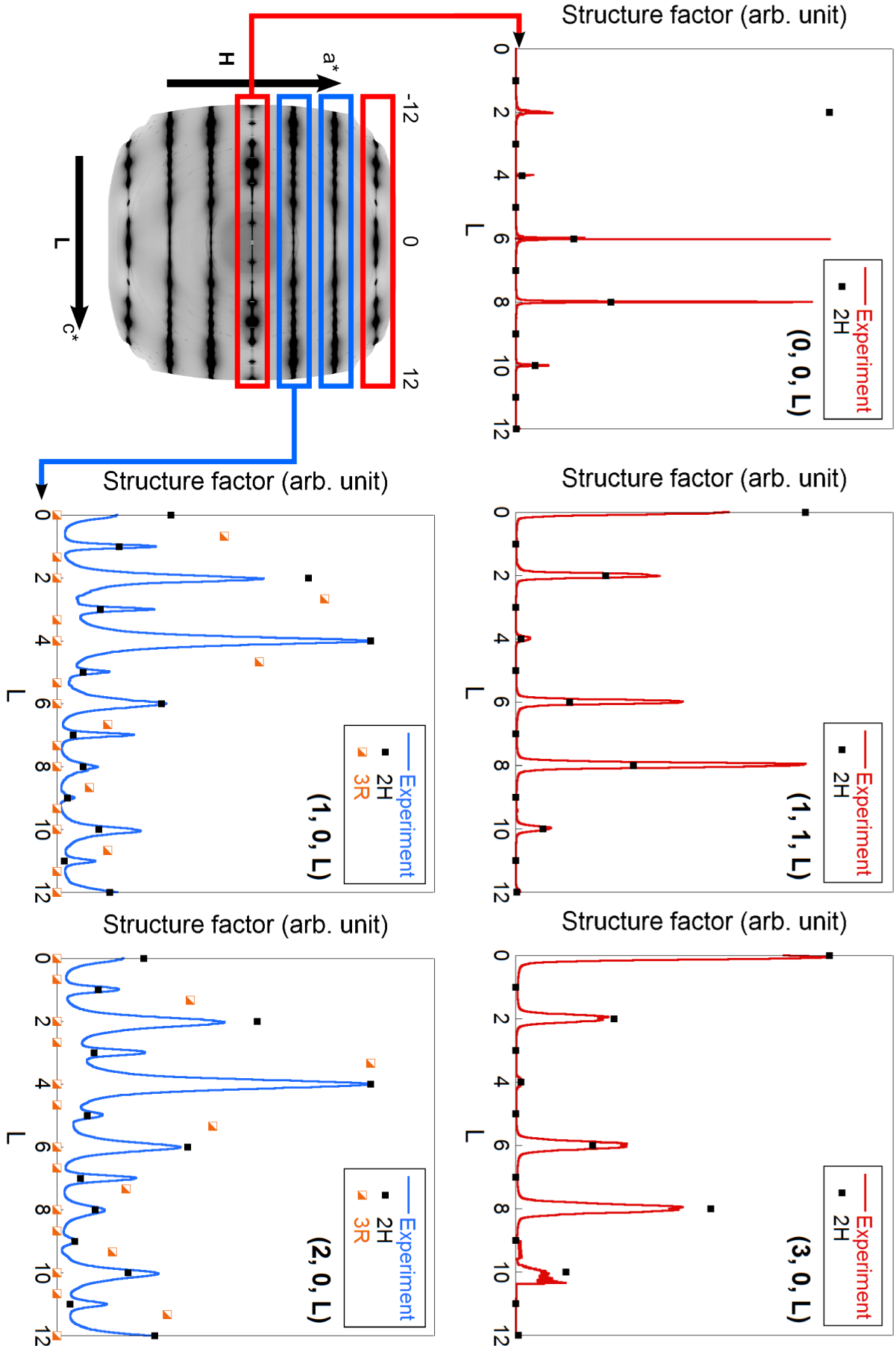


FIGURE 4.4 – Profils d'intensités moyennés sur un cylindre de rayon  $a^*/3$ , extraits des données expérimentales de TDS. Pics pairs et peu élargis selon  $(0,0,L)$ ,  $(1,1,L)$  et  $(3,0,L)$ ; pics pairs et impairs élargis selon  $(1,0,L)$  et  $(2,0,L)$ . Le facteur de structure calculé pour les polytypes 2H et 3R d'après les tables du NIST [20] est superposé aux résultats. Par symétrie, les facteurs de structure des polytypes 2H et 3R sont identiques selon  $(0,0,L)$ ,  $(1,1,L)$  et  $(3,0,L)$ , en revanche ils diffèrent selon  $(1,0,L)$  et  $(2,0,L)$ . Dans ce dernier cas, l'accord avec la structure 2H est clair.



un ensemble de taches de Bragg, toutes centrées sur  $\Gamma$ , mais légèrement décalées les unes par rapport aux autres. Sur le schéma on voit que par un simple effet géométrique, la taille apparente des taches de Bragg selon l'axe  $c^*$ , peut grandir linéairement à mesure qu'on s'éloigne du centre de la première zone de Brillouin.

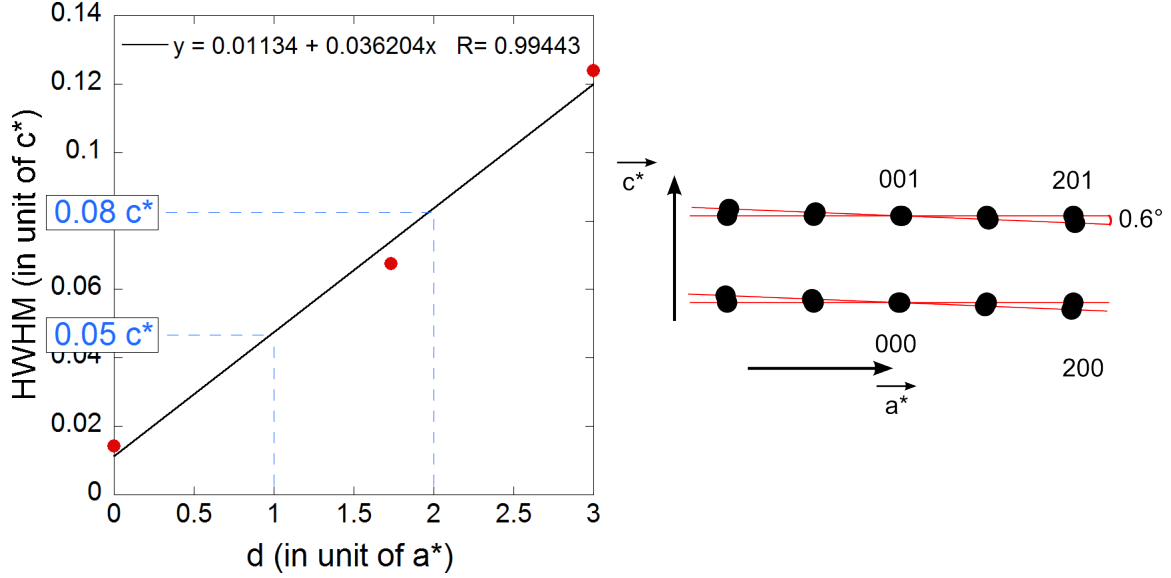


FIGURE 4.5 – (À gauche) Demi-largeur à mi-hauteur (HWHM) des pics des profils  $(0,0,L)$ ,  $(1,1,L)$  et  $(3,0,L)$ , en fonction de  $d$  : distance de la colonne  $(x,y,L)$  considérée au centre de la première zone de Brillouin. La ligne noire est une régression linéaire. Par extrapolation, les pics des profils  $(1,0,L)$  et  $(2,0,L)$  sont sans doute élargis de  $0.05 c^*$  et  $0.08 c^*$  respectivement. (À droite) Cet alignement, sur trois points seulement, pourrait être expliqué par une mosaïcité de  $0.6^\circ$  dans le plan  $(\vec{a}^*, \vec{c}^*)$ .

La régression linéaire donne  $\text{HWHM} = 0.011 + 0.036 d$ , une telle pente pourrait être produite par une mosaïque de blocs monocristallins présentant une distribution angulaire conique autour de l'axe  $\vec{c}$ . La mosaïcité correspondante dans le plan  $(\vec{a}^*, \vec{c}^*)$  serait de

$$\alpha = \arctan\left(\frac{0.036 c^*}{a^*}\right) = 0.6^\circ \quad (4.1)$$

Cette valeur semble raisonnable, eu égard à la faiblesse des forces de Van der Waals qui lient les feuillets. En revanche, lors de l'analyse de la largeur des pics des profils  $(1,0,L)$  et  $(2,0,L)$ , il est nécessaire de tenir compte d'un élargissement dû à la mosaïcité de  $0.05 c^*$  et  $0.08 c^*$  respectivement.

## 4.2 Analyse des profils $(1,0,L)$ et $(2,0,L)$

Expérimentalement, on observe que les pics des profils  $(1,0,L)$  et  $(2,0,L)$  sont bien plus larges que ceux des profils  $(0,0,L)$ ,  $(1,1,L)$  et  $(3,0,L)$ , témoignant ainsi d'un certain désordre. Notre intuition était que ce désordre est dû essentiellement à des feuillets empilés localement comme dans le polytype 3R, plus stable. Pour tester cette hypothèse, j'ai simulé les figures de diffraction produites par une structure 2H avec des fautes d'empilement induisant localement une structure de type 3R, et j'ai comparé ces figures avec l'expérience de TDS.

### 4.2.1 Défauts de type 3R

Les simulations ont été faites à l'aide du programme DISCUS [93]. Ce programme peut, entre autres, simuler les diffractogrammes de cristaux constitués de plusieurs feuillets « élémentaires » empilées aléatoirement. Il peut ainsi reproduire l'effet de fautes d'empilement. Pour cela, il doit connaître : la structure interne des feuillets, les vecteurs de translation d'un type de feuillets à l'autre, et la matrice des probabilités de transition pour chacun de ces vecteurs.



## Structure des feuillets des polytypes 2H et 3R

L'examen de la maille primitive de 2H-NbS<sub>2</sub> (Fig.4.3) fait apparaître deux orientations du feuillet élémentaire S-Nb-S en coordination prismatique. Ces deux orientations diffèrent d'une rotation de 60° autour de l'axe  $\vec{c}$ . L'empilement 2H correspond alors simplement à l'alternance régulière de ces deux orientations des feuillets. Pour décrire la structure interne d'un feuillet élémentaire S-Nb-S, il faut faire appel au groupe d'espace P3, car la symétrie de rotation est seulement d'ordre 3 (120°), au lieu de P63 (rotation de 60° suivi d'une translation de  $c/2$ ) dans la maille du 2H.

Dans le cas de 3R-NbS<sub>2</sub>, la maille primitive ne présente qu'une seule orientation du feuillet élémentaire S-Nb-S. Les prismes, formés par les atomes de soufre autour des atomes de niobium, conservent leur orientation d'un plan à l'autre. En revanche, en projection dans le plan  $(\vec{a}^*, \vec{b}^*)$ , chaque plan est décalé de  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$  par rapport au précédent, ou bien de  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3})$  si l'on renverse l'axe  $\vec{c}$  de cette structure non centro-symétrique.

### Vecteurs de translation d'un feuillet à l'autre

Notons 1 et 2 les deux orientations des feuillets S-Nb-S présents dans la maille du 2H.

- La structure 2H correspond à l'empilement 121212... avec un vecteur de translation (0,0,1) entre chaque plan, sans composante selon  $\vec{a}^*$  ou  $\vec{b}^*$ .
  - La structure 3R correspond à un empilement de type 111... ou 222... car elle conserve l'orientation des prismes de soufre d'une couche à l'autre. En revanche le vecteur de translation d'une couche à l'autre a aussi une composante selon  $\vec{a}^*$  et  $\vec{b}^*$  :  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 1)$  pour le « 3R+ », ou  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 1)$  pour le « 3R- ».
- Ainsi, au-dessus d'un plan n° 1 on a trois empilements possibles :

- 2H : plan n° 2 avec une translation de (0,0,1)
- 3R+ : plan n° 1 avec une translation de  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 1)$
- 3R- : plan n° 1 avec une translation de  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 1)$

On peut noter qu'il y a seulement une façon de faire une transition 1→2 (2H), et de même pour 2→1. En revanche il y a deux façons de faire 1→1 (3R+ ou 3R-), et de même pour 2→2.

### Probabilités de chacune des transitions

Les deux étapes précédentes permettent de créer un cristal mélange de 2H et 3R-NbS<sub>2</sub>. Il reste à définir les probabilités de transition d'un plan à l'autre. Ici, j'ai choisi le modèle le plus simple : la probabilité de transition ne dépend que de la nature du plan précédent (pas de mémoire au delà d'un plan<sup>2</sup>), et le seul paramètre libre de mon modèle est la probabilité de faire un empilement de type « 3R+/- ». Par exemple, 10% de fautes « 3R+/- » correspondent à :

- 5% de chance de conserver l'orientation du prisme et de translater de  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 1)$  (« 3R+ »)
- 5% de chance de conserver l'orientation du prisme et de translater de  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 1)$  (« 3R- »)
- 90% de chance de tourner le prisme et de translater de (0,0,1) (2H)

### 4.2.2 Robustesse de la simulation

J'ai utilisé DISCUS pour calculer le facteur de structure d'un cristal de taille finie, généré d'après le modèle décrit dans la section précédente. Le calcul du facteur de structure, qui est essentiellement une transformée de Fourier, produira des oscillations à hautes fréquences induites par la taille finie du cristal. Dans la nature, les cristaux ont généralement une nature mosaïque, c'est-à-dire qu'ils sont constitués d'un ensemble de petits blocs cristallins légèrement désalignés. Ces petits blocs agissent comme des sources incohérentes entre elles, brouillant les oscillations hautes fréquences (comme si les bords du « cristallite moyen » étaient adoucis, de la même façon qu'avec une fenêtre de Hanning ou similairement à une apodisation). D'autre part, le faisceau X possède une certaine cohérence spatiale (une centaine d'angströms usuellement), et donc deux zones du cristal réel, séparées par une distance supérieure à cette longueur, agissent aussi comme des sources incohérentes.

---

2. Il est à noter que, dans le cas général, cette probabilité peut dépendre non seulement du plan précédent, mais aussi des N plans précédents. Il existe une théorie phénoménologique générale [128–130], nommée « reconstruction spectrale d' $\epsilon$ -machine », qui permet de trouver le nombre de plans qu'il faut considérer pour obtenir une description complète et minimale de l'empilement des plans, ainsi que de toutes les probabilités de transition d'un plan à l'autre. On obtient ainsi une  $\epsilon$ -machine à mémoire minimale. Cependant, la mise en œuvre de cette théorie est très lourde. Je me suis d'abord restreint au modèle plus simple décrit dans le texte, qui s'est avéré suffisant pour reproduire les données expérimentales.

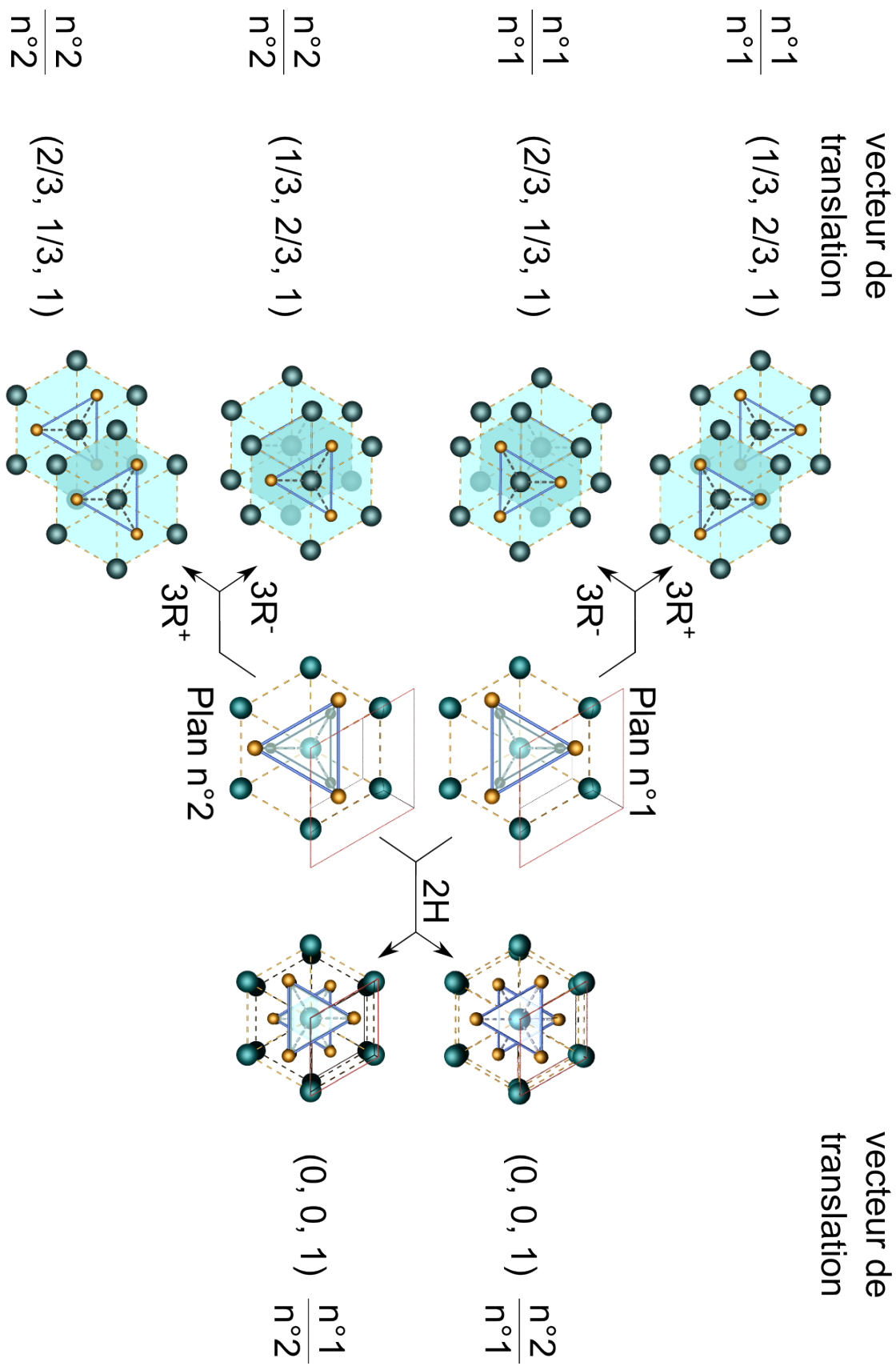


FIGURE 4.6 – Détail des transitions possibles entre les feuillets S-Nb-S de  $\text{NbS}_2$ . Les polytypes 2H ou 3R peuvent être obtenus à partir des deux types de feuillets élémentaires présentés au centre de la figure.

Dans la simulation, j'ai justement généré des cristaux de diamètre  $30a \approx 100 \text{ \AA}$ . Pour m'affranchir des oscillations hautes fréquences, j'ai calculé le facteur de structure en prenant sa moyenne sur 10 cristaux générés aléatoirement (*i.e.* un effet identique à celui de 10 cristallites dans un cristal réel). De plus, j'ai moyenné le résultat de la simulation autour de chaque direction  $(x, y, L)$

1. soit sur une bande de demi-largeur  $a^*/3$  autour de l'axe  $\vec{c}^*$  dans le plan  $(H, 0, L)$
2. soit sur un cylindre de rayon  $a^*/3$  autour de chaque direction  $(x, 0, L)$

Les deux types de moyennage produisent des résultats identiques, cf. Fig. 4.7, dans la section suivante, je présenterai uniquement les résultats obtenus en moyennant sur des cylindres.

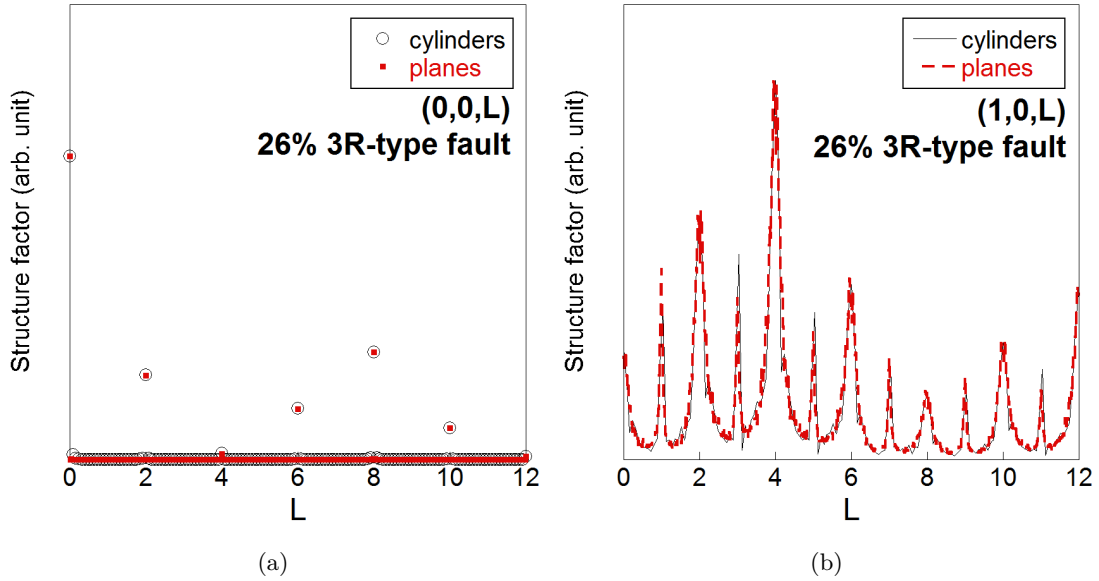


FIGURE 4.7 – Exemples de facteurs de structure simulés le long des profils  $(0,0,L)$  et  $(1,0,L)$ , pour 26% de fautes 3R, après moyennage soit sur une bande soit sur un cylindre autour de chaque direction  $(x, 0, L)$ . Les résultats sont sensiblement identiques.

DISCUS peut simuler le facteur de structure de cristaux contenant au maximum  $\approx 300\,000$  atomes. En tenant compte de cette contrainte, j'ai choisi les dimensions du cristal généré d'après deux critères. D'une part, un empilement d'au moins une centaine de feuillets est nécessaire pour obtenir un échantillonnage représentatif de fautes « 3R » qui se produisent avec une probabilité de l'ordre du pourcent. D'autre part, dans le cas du moyennage sur une bande, on s'intéresse seulement à un plan où  $K = 0$ . La position des atomes selon l'axe  $\vec{b}$  n'a alors aucune incidence, et il suffit de générer une seule maille dans cette direction. Ainsi je génère des feuillets de  $30a \times 1b$ , ce qui permet de simuler un empilement selon l'axe  $\vec{c}$  de 3200 feuillets, compte tenu de la limitation du nombre d'atomes. En revanche dans le cas du moyennage sur un cylindre, le facteur de structure doit être calculé en des positions où  $K \neq 0$ , donc je génère des feuillets de  $30a \times 30b$  ce qui permet encore de simuler un empilement de 100 feuillets selon  $\vec{c}$ .

Dans le premier cas la grille fait 73 points selon  $\vec{a}^*$  et s'étend de  $-0.3$  à  $+0.3\vec{a}^*$  autour du point H considéré, tandis que selon  $\vec{c}^*$  la grille contient 1201 points et s'étend de  $L=-12$  à  $12$  en unité  $c^*$  de la maille 2H. Dans le second cas, la grille cylindrique fait 19 points de diamètre répartis uniformément de  $-0.3$  à  $+0.3$  (en unité  $a^*$ ) autour de chaque colonne  $(H, K, L)$  considérée, ortho-radialement la grille est constituée de 36 points soit un point tous les  $10^\circ$ , enfin elle contient 301 points selon  $\vec{c}^*$  de  $L=-12$  à  $12$  (en unité  $\vec{c}^*$  du 2H).

En suivant cette procédure, le temps de calcul est d'environ une heure pour un taux de défaut. La question est donc maintenant de savoir s'il est possible de reproduire les résultats expérimentaux et, dans l'affirmative, pour quel pourcentage de fautes de type 3R. J'ai ainsi calculé le facteur de structure pour vingt taux de défauts : tous les 2% entre 0 et 40%, puis je les ai comparés aux résultats expérimentaux.

### 4.2.3 Pourcentage de fautes d'empilement

#### Résultats bruts des simulations

Les spectres calculés selon  $(0,0,L)$  Fig. 4.8a, montrent essentiellement que les amplitudes relatives des pics ne sont pas affectées par une faute de type 3R. L'accord avec l'expérience est correct. En revanche l'effet des fautes de type 3R est flagrant selon  $(1,0,L)$ . Notamment, un taux de défauts de 26% permet de très bien reproduire les données expérimentales, Fig. 4.8b. Le profil  $(2,0,L)$  donne des résultats identiques.

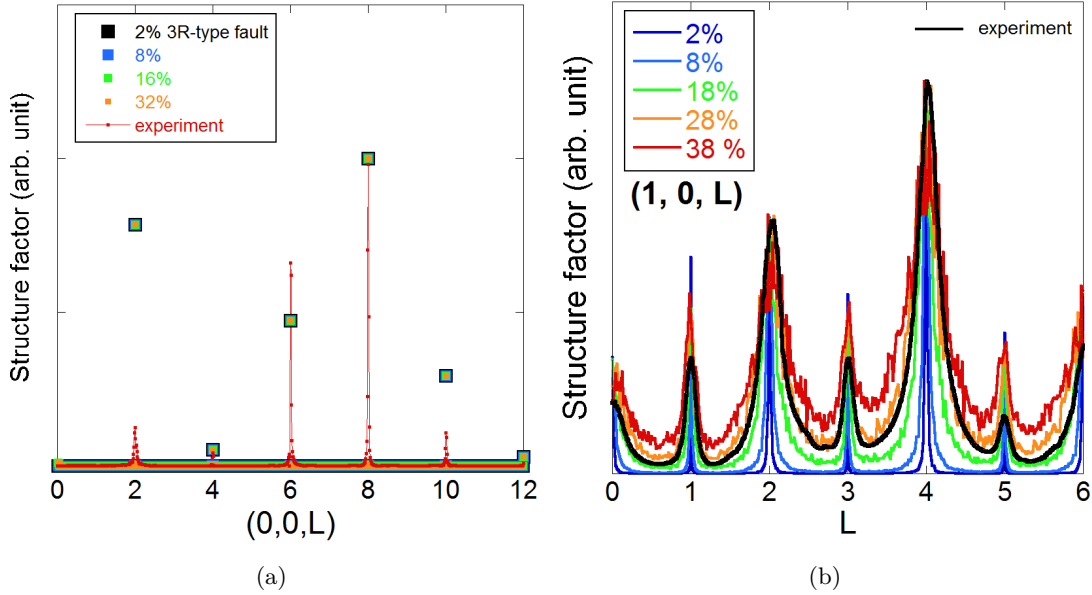


FIGURE 4.8 – Facteurs de structure simulés pour différents taux de fautes 3R en pourcentage. (a) Le long de l'axe  $(0,0,L)$ , les résultats sont identiques quel que soit le taux de défaut, ils ne sont pas discriminants. (b) Le long de l'axe  $(1,0,L)$ , en revanche, la simulation semble indiquer un taux de défaut de 26%.

#### Prise en compte de la mosaïcité

Nous avons vu précédemment qu'un probable effet de mosaïcité élargissait les pics des profils  $(0,0,L)$ ,  $(1,1,L)$  et  $(3,0,L)$ . Dans ces conditions, les pics selon  $(1,0,L)$  et  $(2,0,L)$  sont élargis non seulement par les fautes d'empilement, mais aussi par la mosaïcité. Par extrapolation, nous avons vu que la contribution de la mosaïcité à la demi-largeur à mi-hauteur serait respectivement de  $0.05 c^*$  selon  $(1,0,L)$ , et de  $0.08 c^*$  selon  $(2,0,L)$ . Pour comparer l'amplitude de cet effet, j'ai mesuré la demi-largeur à mi-hauteur des pics pairs et impairs dans les profils  $(1,0,L)$  simulés, et cela à tous les taux de défauts. Le résultat est présenté Fig. 4.9. Si l'on compare les largeurs des pics mesurées expérimentalement, avec les résultats de la simulation, les pics pairs et impairs semblent chacun indiquer un taux de défauts différent. En revanche si l'on déduit  $0.05 c^*$  des largeurs expérimentales, les pics pairs et impairs semblent chacun indiquer un même taux de fautes de type 3R : 18%.

La description correcte de l'effet de la mosaïcité est une convolution. Je constate effectivement qu'en convoluant les résultats de la simulation pour le profil  $(1,0,L)$  par une Lorentzienne de largeur  $0.05 c^*$ , il est possible de reproduire les données expérimentales pour un taux de 18% de fautes au lieu de 26% précédemment, comme le montre la Fig. 4.10.

### 4.2.4 Autre type de fautes d'empilement

Pour comparaison, j'ai simulé l'effet d'une faute d'empilement qui conserve l'orientation du prisme de soufre du plan précédent, et présente une translation de  $(0,0,1)$ . Elle n'est donc ni de type 2H, ni de type 3R. Selon  $(0,0,L)$ , l'effet n'est pas discriminant par rapport au modèle précédent. En revanche selon  $(1,0,L)$  et  $(2,0,L)$  la différence est flagrante (Fig. 4.11) : dès 4% de ce type de fautes, les pics impairs

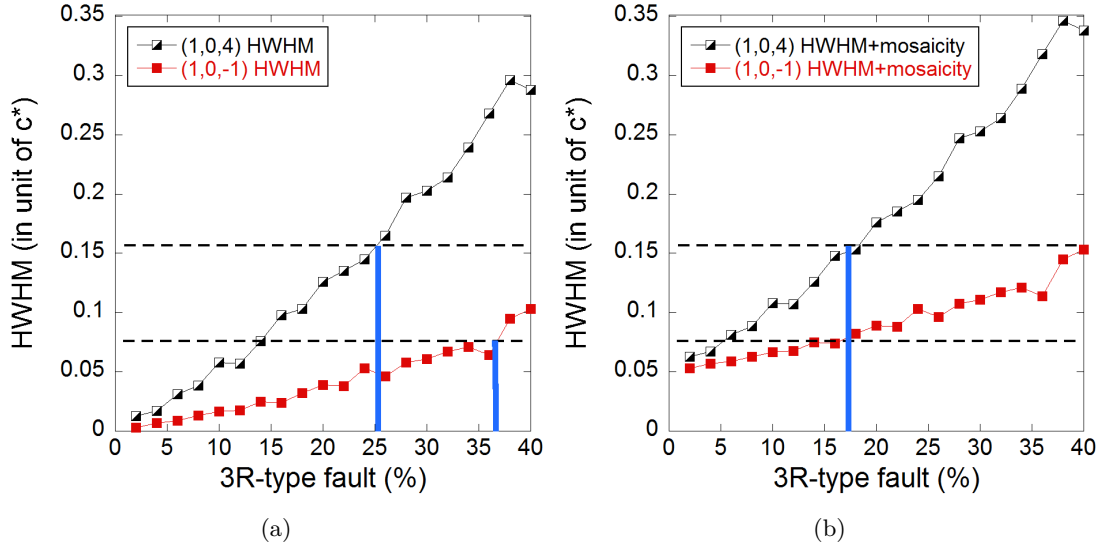


FIGURE 4.9 – Largeur des pics pairs (en noir) et impairs (en rouge) dans les simulations le long de l'axe  $(1,0,L)$ , en fonction du taux de défauts. Les lignes pointillées indiquent la largeur de ces mêmes pics dans les données expérimentales.

(a) Simulation brute, les pics pairs et impairs semblent chacun indiquer un taux de défauts différent.  
(b) En ajoutant  $0.05 c^*$  aux résultats de la simulation pour tenir compte de la mosaïcité (voir texte), les deux valeurs expérimentales pointent un même taux de défauts d'environ 18%.

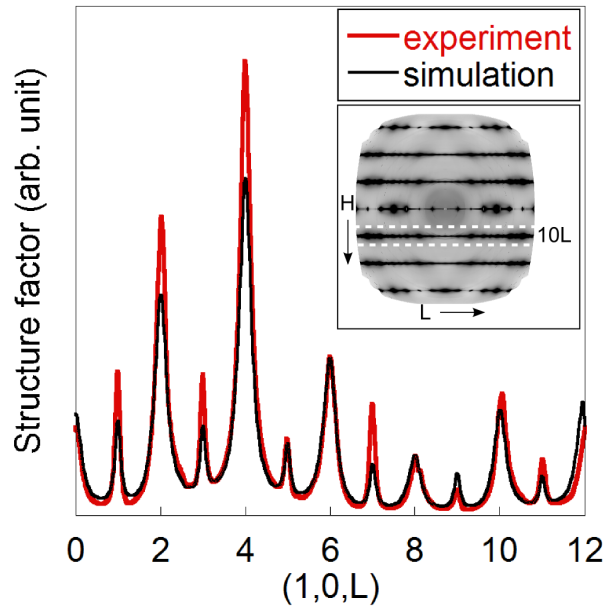


FIGURE 4.10 – Facteur de structure simulé le long de l'axe  $(1,0,L)$  pour 18% de fautes de type 3R, en intégrant sur une colonne de rayon  $\frac{1}{3} a^*$  autour de  $(1,0,L)$ , et en convoluant par une Lorentzienne de largeur  $0.05 c^*$ . L'accord est excellent.

disparaissent et les pics pairs restent fins. Ce type de fautes ne permet donc pas de reproduire les données expérimentales.

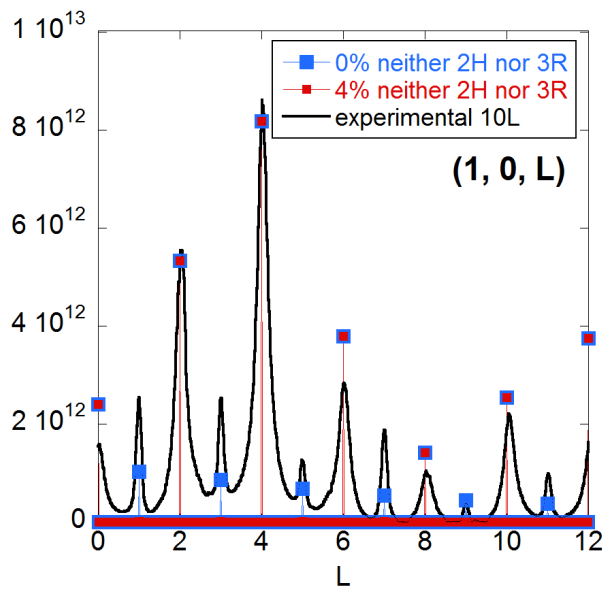


FIGURE 4.11 – Facteur de structure simulé le long de l'axe  $(1,0,L)$ , en considérant un autre type de fautes d'empilement ni 2H ni 3R. Cette simulation ne peut reproduire les données expérimentales : les pics impairs disparaissent dès 4% de fautes. Le même phénomène se produit selon  $(2,0,L)$ .

### 4.3 Analyse des pics satellites

Nous avons vu que la figure de diffraction de TDS présente une multitude de petits pics satellites à basse température, Fig. 4.2a. Ils peuvent être répartis en trois groupes : le pic au point M, les quatre pics autour du point M, et les douze pics autour de chaque pic de Bragg.

#### Point M

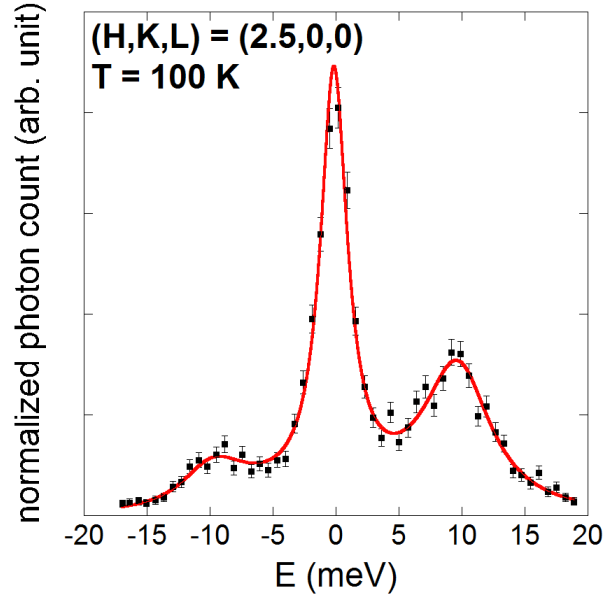


FIGURE 4.12 –  $2H-NbS_2$  : le pic satellite observé au point M ( $\vec{q} = (0.5, 0, 0)$ ) est bien de nature élastique.

La diffusion inélastique confirme que le pic satellite observé au point M ( $\vec{q} = (0.5, 0, 0)$ ) contient une contribution élastique importante, cf. Fig. 4.12. En revanche l'intensité intégrée de ce pic est similaire à celle des phonons de plus basse énergie au même point. Il est donc difficile de qualifier ce phénomène d'onde de densité de charge. Comme l'intensité est si faible, cela semble indiquer que les déplacements des atomes sont extrêmement petits, ou qu'une très faible fraction des atomes seulement contribuent. De plus nous avons vu au chapitre 3, que les phonons mous apparaissent plutôt autour de  $2/3$  de  $\Gamma M$ , bien que les calculs *ab initio* prédisent une susceptibilité électronique maximale au point M. Nous proposons donc deux explications possibles pour ce pic satellite :

- les contraintes dans le matériau pourraient induire localement une faible modulation de charge
- autour des impuretés, l'existence d'un vecteur de nesting de la surface de Fermi pourrait induire une modulation de charge : les oscillations de Friedel

#### Les deux autres groupes de pics

La Fig. 4.13a met en évidence les douze pics satellites apparaissant autour de chaque pic de Bragg, de part et d'autre de la direction  $\Gamma M$ . La Fig. 4.13b montre que les pics autour du point M peuvent être décrits par les réflexions secondaires des douze pics autour du pic de Bragg.

La diffusion inélastique confirme que ces pics satellites sont bien de nature élastique, mais, de même qu'au point M, l'intensité intégrée de ces pics est similaire à celle des phonons de plus basse énergie.

L'intensité de ces douze pics suit les mêmes variations que la diffusion diffuse selon  $\Gamma M$ , ce qui semble indiquer une modulation longitudinale, cf. chapitre 3.

Enfin la position de ces douze pics est très similaire à celle de la phase CDW commensurée de  $1T-TaSe_2$ . Dans ce composé, une onde de densité de charge incommensurée apparaît avec un vecteur d'onde triplement dégénéré proche de  $1/3$  de  $\vec{a}^*$ . En dessous de  $473 K$ , l'onde de densité de charge se commensure avec le réseau en tournant de  $13^\circ 54'$  par rapport à  $\vec{a}^*$ , afin de se commensurer selon  $3\vec{q}_1 - \vec{q}_2 = \vec{a}^*$  [76]. Les taches que nous observons dans  $2H-NbS_2$  sont justement en accord avec ces deux faits, comme le montre la Fig. 4.14. Ceci semble donc suggérer qu'une petite fraction du cristal présente une onde de

densité de charge commensurée, similaire à 1T-TaSe<sub>2</sub>. Mais cette rotation se rencontre plutôt dans les polytypes 1T, tandis que dans les 2H l'onde de densité de charge se commensure plutôt avec  $1/3$  de  $\vec{a}^*$ . Or, à notre connaissance, seuls les polytypes 2H et 3R de NbS<sub>2</sub> sont connus. Peut être que les contraintes permettent localement de stabiliser quelques feuillets de type 1T dans la structure de 2H-NbS<sub>2</sub>. Je ne me suis rendu compte de cette similarité que très récemment, ce qui ne m'a pas laissé le temps d'entreprendre des simulations de la figure de diffraction produites par un cristal de 2H-NbS<sub>2</sub> intercalé avec quelques feuillets de type 1T.

## 4.4 Conclusion

La synthèse des cristaux de 2H-NbS<sub>2</sub> est une des plus délicates parmi les TMD [30]. Dans ce chapitre dédié à l'analyse de la structure de nos cristaux de 2H-NbS<sub>2</sub>, nous avons mis en évidence leur haute qualité. La mosaïcité est de  $0.13^\circ$  dans le plan  $(\vec{a}^*, \vec{b}^*)$  et de  $0.6^\circ$  dans le plan  $(\vec{a}^*, \vec{c}^*)$ . Les pics de Bragg sont tout à fait indexables et indiquent bien un polytype 2H.

Cependant, nous avons montré que les pics de Bragg étaient anormalement larges, au delà d'un simple effet de mosaïcité, selon certaines lignes dans l'espace réciproque. J'ai proposé et testé numériquement un modèle de fautes d'empilement localement de type 3R. J'ai trouvé un bon accord avec la simulation pour 18% de fautes d'empilement de type 3R, en tenant compte de la mosaïcité. A posteriori, j'ai été informé qu'une étude similaire avait déjà été publiée [57]. Elle considère le même modèle de fautes d'empilement, mais travaille par simulation des figures de diffraction sur poudre. Elle conclut que le taux de fautes est d'environ 16%. Nous obtenons ainsi deux valeurs très proches, cela pourrait suggérer que ce taux de fautes est inhérent à la synthèse, soulignant de nouveau sa difficulté.

Finalement nous avons identifié des traces rémanentes d'une onde de densité de charge commensurée qui ressemble fortement à celle de 1T-TaSe<sub>2</sub>. Cette commensuration très particulière suggère la présence éventuelle de feuillets de type 1T-NbS<sub>2</sub>, qui à notre connaissance n'ont jamais été observé dans la littérature.



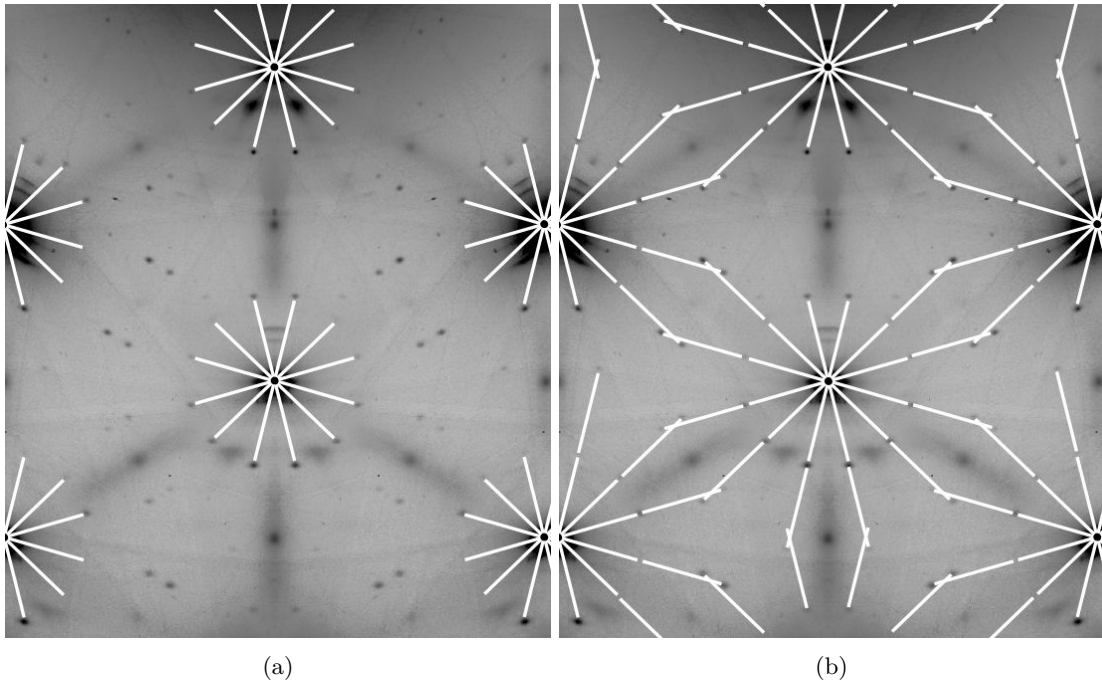


FIGURE 4.13 – Zoom sur le plan  $(H,K,0)$  de  $2H\text{-NbS}_2$  à 77 K. (a) Douze petits pics satellites apparaissent autour de chaque pic de Bragg. (b) L'ensemble des pics satellites peut être décrit en considérant les réflexions secondaires.

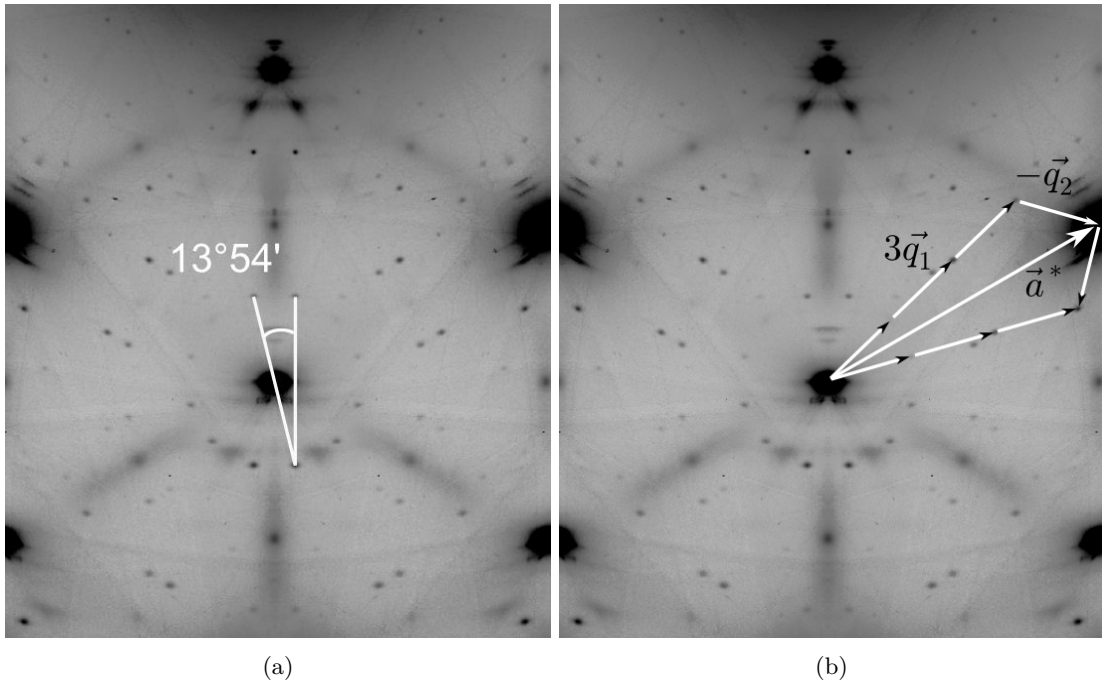


FIGURE 4.14 – Zoom sur le plan  $(H,K,0)$  de  $2H\text{-NbS}_2$  à 77 K. (a) Les douze petits pics satellites autour de chaque pic de Bragg, forment chacun un angle d'environ  $13^\circ 54'$  avec la direction  $\Gamma M$ . (b) Si l'on prolonge le vecteur d'onde du pic satellite on constate que l'on peut relier deux pics de Bragg selon :  $3\vec{q}_1 - \vec{q}_2 = \vec{a}^*$ .

## Chapitre 5

# Phonon mou dans 2H-NbSe<sub>2</sub>

Le dichalcogénure 2H-NbSe<sub>2</sub> présente une CDW en dessous de  $T_{\text{CDW}} = 33 \text{ K}$  à pression ambiante. Au-dessus de  $T_{\text{CDW}}$ , les mesures inélastiques, aux neutrons [3] et aux rayons X [132], montrent qu'il existe deux phonons mous précurseurs de la CDW, et que l'énergie d'au moins un de ces deux phonons tend vers zéro à  $T_{\text{CDW}}$ . Sous pression, les mesures de résistivité [5] montrent que  $T_{\text{CDW}}$  diminue progressivement, et que la CDW disparaît entre 3.5 et 5 GPa. De récentes mesures de diffraction des rayons X [29] indiquent que la pression critique  $P_{\text{CDW}}$  est de 4.6 GPa.

Au delà de 4.6 GPa, la disparition de la CDW n'est pas corrélée à un changement abrupt des propriétés supraconductrices : la  $T_c$  varie de 1.5 K entre 0 à 20 GPa, et elle présente un maximum de 8.5 K à 10 GPa [115]. De nombreuses mesures (cf. Chap. 1) montre que le gap supraconducteur de 2H-NbSe<sub>2</sub> à pression ambiante est soit anisotrope soit multiple. Suite aux mesures effectuées sur 2H-NbS<sub>2</sub>, nous avons montré que les propriétés supraconductrices particulières de 2H-NbS<sub>2</sub> et 2H-NbSe<sub>2</sub> ne sont pas directement liées à la CDW. En revanche, des phonons mous sont présents dans les deux composés, et ceux-ci contribuent de façon majeure à la constante de couplage électron-phonon d'après des calculs phénoménologiques [86]. Une question se pose alors : les propriétés supraconductrices des deux composés ne seraient-elles pas liées principalement aux phonons mous, plutôt qu'à la présence de la CDW ?

Dans l'affirmative, on s'attend, d'une part, à observer des phonons mous dans 2H-NbSe<sub>2</sub> sous pression, au delà de  $P_{\text{CDW}}$ , de façon similaire à 2H-NbS<sub>2</sub> (*i.e.* des phonons mous dont l'énergie extrapolée à température nulle reste positive). D'autre part, ces phonons mous devraient persister tant que la  $T_c$  reste élevée, *i.e.* au moins jusqu'à 10 GPa. Un article de Friedel [34] suggérait que ceci était relativement improbable. Nous avons donc voulu vérifier expérimentalement si des modes de phonon mous restaient ou non présents dans 2H-NbSe<sub>2</sub> au delà de  $P_{\text{CDW}}$ .

Pour cela, nous avons mesuré la dépendance en température et en pression de la dispersion des phonons de 2H-NbSe<sub>2</sub>, par diffusion inélastique des rayons X (IXS). De telles mesures représentent un véritable challenge expérimental, rendu possible grâce au flux important de la ligne ID28 à l'ESRF et au récent développement d'un cryostat <sup>4</sup>He, optimisé pour cette ligne, pouvant accueillir une cellule à enclume diamant. Ce sont les premières mesures IXS réalisées avec succès dans de telles conditions.

Dans la première partie de ce chapitre, je caractérise les échantillons de 2H-NbSe<sub>2</sub>. Ensuite, je présente la configuration de la ligne de lumière pour l'IXS, puis les résultats des expériences sous pression et à basse température. Enfin je discute des effets de la pression et de la température sur les phonons.

## 5.1 Échantillons

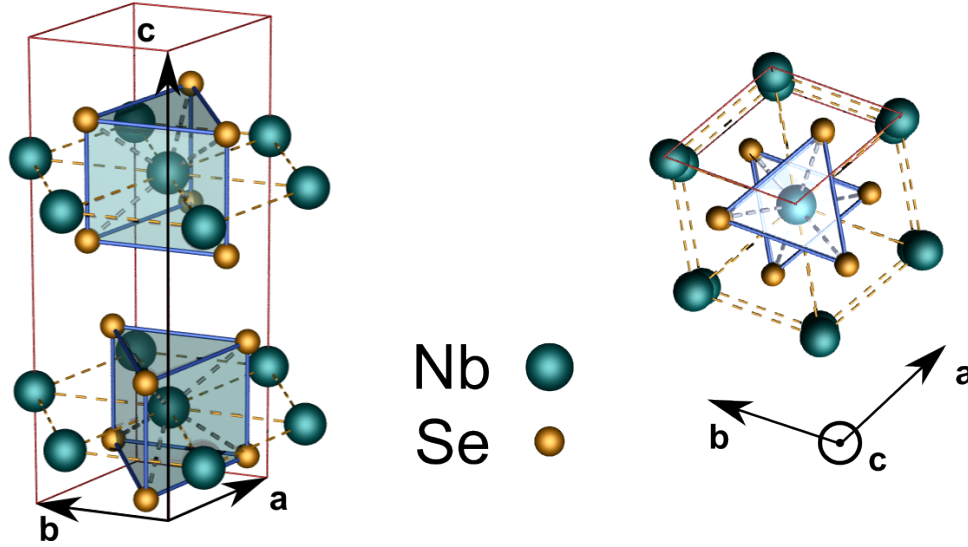


FIGURE 5.1 – Maille primitive de  $2H\text{-NbSe}_2$ . Groupe d'espace  $P6_3/mmc$  ( $n^\circ 194$ ),  $a = b = 3.44 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.54 \text{ \AA}$ , l'atome de Niobium occupe le site de Wyckoff  $2b$  en  $(0,0,\frac{1}{4})$ , et le Sélénium est en  $4f$  à  $(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{8})$ .

Les échantillons de  $2H\text{-NbSe}_2$  ont été synthétisés par L. Cario de l'IMN Nantes. Il utilise la technique de croissance en phase vapeur dans des tubes scellés, en quartz, avec de l'iode comme agent de transport [79]. Les échantillons ont une forme d'hexagone de dimensions typiques comprises entre  $100 \times 100 \times 20 \mu\text{m}^3$  et  $1000 \times 1000 \times 100 \mu\text{m}^3$  ( $\vec{a} \times \vec{b} \times \vec{c}$ ).

Pour les mesures IXS nous avons utilisé deux échantillons hexagonaux d'environ  $0.1 \times 0.1 \times 0.05 \text{ mm}^3$ . Préalablement j'ai caractérisé un autre échantillon du même lot, en mesurant sa résistivité dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  par la méthode quatre-fils. Les contacts électriques ont été réalisés à la laque platine, et la dépendance en température a été étudiée de 2 K à 300 K dans un cryostat à  $^4\text{He}$  pompé.

La Fig. 5.2a présente la dépendance en température de la résistivité. Le RRR est de 25, c'est un peu plus faible que les meilleurs échantillons rencontrés dans la littérature, mais la transition CDW est bien visible. Elle apparaît sous la forme d'une brisure de pente dans la résistivité autour de 33 K. La Fig. 5.2b montre que l'échantillon est supraconducteur en dessous de 6.95 K, avec une largeur de transition d'environ 50 mK ce qui souligne sa très bonne homogénéité. Dans la littérature on trouve une  $T_c$  très proche, typiquement : 7.1 K [36, 83].

Les dimensions des échantillons font quelques centaines de micromètres et elles sont ainsi bien adaptées pour les mesures IXS. La diffusion inélastique des neutrons sous pression et à basse température est une technique déjà maîtrisée, qui était aussi envisageable, mais elle requiert des échantillons de taille centimétrique. En conséquence, des problèmes d'homogénéité peuvent surgir. De plus, des échantillons de cette taille nécessitent l'emploi de cellule piston-cylindre pour appliquer la pression, ce qui permet seulement d'atteindre des pressions de quelques gigapascals. Au contraire, avec l'IXS, la petite section du faisceau autorise l'emploi de cellules à enclume diamant, qui permettent actuellement d'atteindre 40 GPa, et les dimensions de l'échantillon peuvent être réduites à quelques dizaines de micromètres. Ces mesures ont été réalisées sur la ligne de lumière ID28 à l'ESRF.

## 5.2 Configuration de l'expérience

### 5.2.1 Configuration de la ligne de lumière et géométrie de diffusion

Nous avons effectué les mesures IXS avec des photons d'énergie 17.794 keV (réflexion (9,9,9) du monochromateur), soit une résolution en énergie de 1.3 meV HWHM d'après la régression Lorentzienne sur le pic élastique. Les fenêtres des analyseurs étaient en configuration étroite : 20 mm horizontalement et 60 mm verticalement. La résolution en impulsion correspondante était de  $0.014 \text{ \AA}^{-1}$  dans le plan  $(H,0,L)$  (à comparer aux dimensions de la zone de Brillouin :  $a^* \approx 2.1 \text{ \AA}^{-1}$  et  $c^* \approx 0.50 \text{ \AA}^{-1}$ ) et de  $0.042 \text{ \AA}^{-1}$  dans

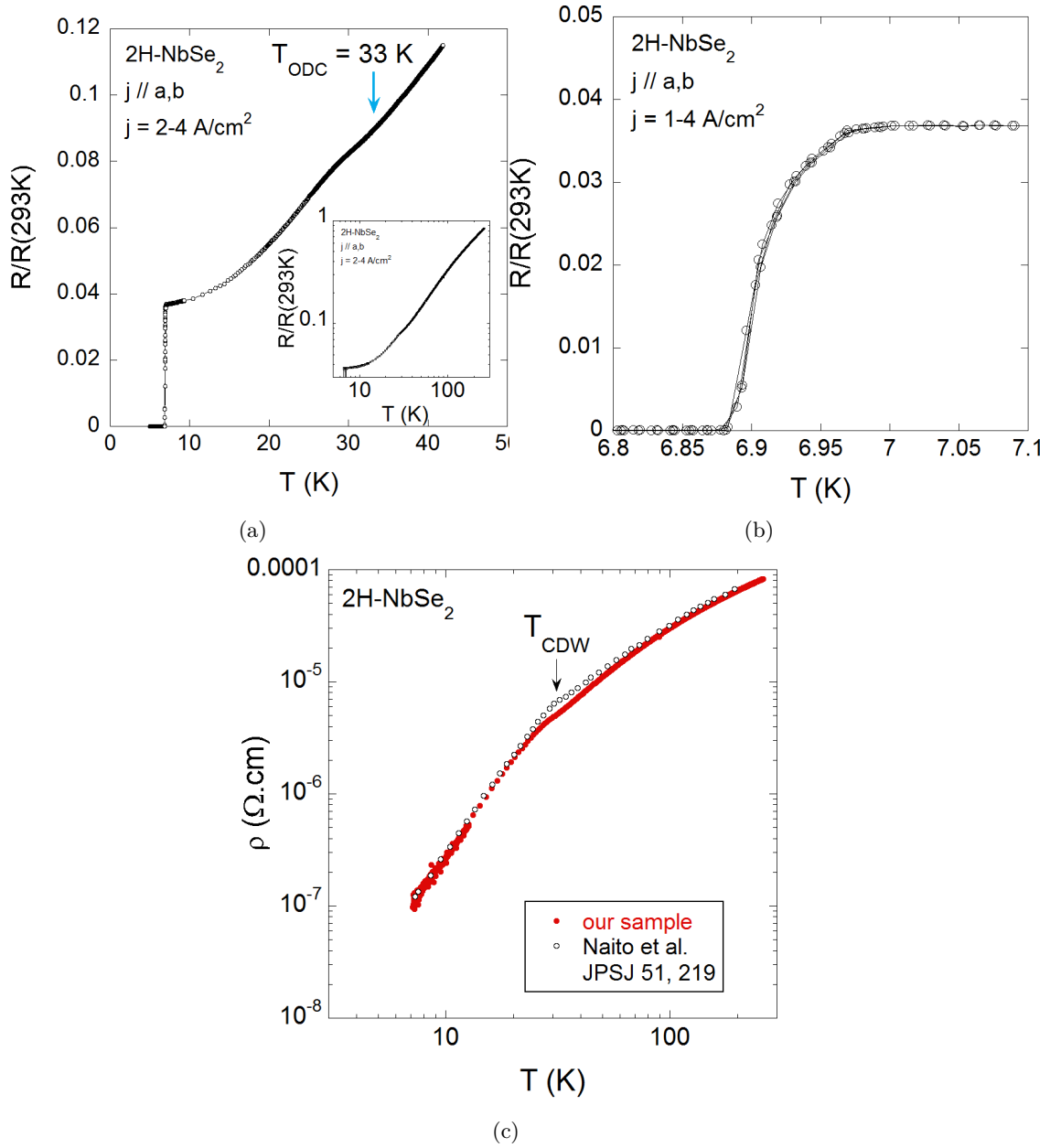


FIGURE 5.2 – (a) Dépendance en température de la résistivité dans le plan  $(a,b)$  d'un monocristal de  $NbSe_2$ . La transition CDW est bien présente. Elle produit un sursaut de résistivité en dessous de 33 K. Médaille : résistivité jusqu'à température ambiante.

(b) Zoom sur la transition supraconductrice du même échantillon de  $NbSe_2$ .

(c) Dépendance en température de la résistivité idéale  $\rho_{ab} - \rho_0$ , comparée avec les mesures de Naito et al. [83] (j'ai normalisé mes données par la résistivité de Naito et al. à 190 K.). La transition CDW produit une brisure de pente dans la résistivité autour de 33 K.

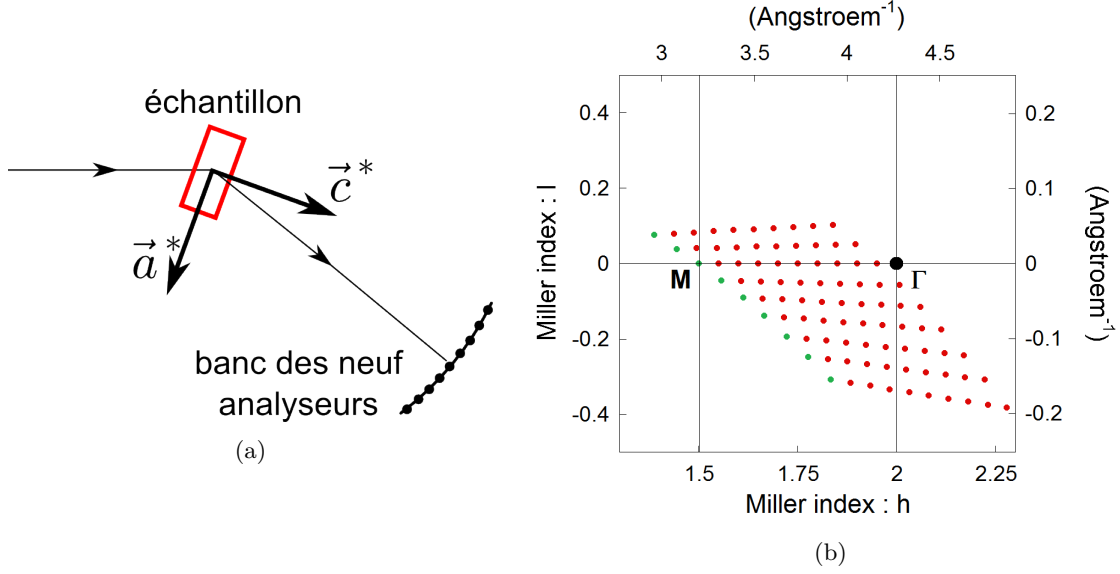


FIGURE 5.3 – (a) Géométrie de diffusion dans l'espace réel.

(b) Les disques verts indiquent la position dans l'espace réciproque des neuf spectres acquis simultanément, pour un angle particulier du banc des analyseurs. Les disques rouges indiquent les positions subséquentes auxquelles nous avons placé le banc des analyseurs. Les analyseurs sont situés le long d'un arc de cercle. La valeur de l'indice de Miller  $k$  est inférieure à  $10^{-3}$ , en chacune de ces positions. Le troisième analyseur est systématiquement placé sur la ligne  $\Gamma M$ .

la direction perpendiculaire (à comparer à  $b^* \times \sin(60^\circ) \approx 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ ). La section du faisceau de rayons X était de  $100 \times 60 \text{ }\mu\text{m}$  (largeur  $\times$  hauteur).

Deux cellules à enclume diamant ont été préparées, chacune contenait un échantillon hexagonal de taille approximative  $100 \times 100 \times 50 \text{ }\mu\text{m}^3$ . En tenant compte du joint, la cellule a un diamètre légèrement inférieur à  $400 \text{ }\mu\text{m}$  initialement. L'échantillon est déposé à plat au sein de la cellule, puis le cristal est orienté afin de placer l'axe  $\vec{a}^*$  dans le plan des détecteurs. Ainsi les faisceaux incident et diffusé sont situés dans le plan  $(\vec{a}^*, \vec{c}^*)$ .

La portion de l'espace réciproque accessible dans cette expérience est limitée par l'ouverture angulaire des cellules (environ  $60^\circ$  au total). Avec les paramètres de maille de  $2\text{H-NbSe}_2$ , on peut travailler jusqu'aux environs de la tache  $(2,0,0)$ . Au delà, le faisceau diffusé est absorbé par les bords métalliques de la cellule. Nous avons donc mesuré la dispersion du phonon mou longitudinal optique entre les positions  $(1.5,0,0)$  et  $(2,0,0)$ . D'après la symétrie des phonons calculés *ab initio*, cette direction correspond aussi à  $\Gamma M$ , mais contrairement à nos mesures sur  $2\text{H-NbS}_2$ , elle sélectionne seulement le phonon mou optique.

Nous avons utilisé l'ensemble des analyseurs du banc, ce qui permet d'acquérir neuf spectres simultanément. Dans la géométrie de diffusion que nous avons choisie, les neuf analyseurs sont situés le long d'un arc de cercle dans le plan  $(\vec{a}^*, \vec{c}^*)$ . Nous positionnons le troisième analyseur exactement sur la ligne  $\Gamma M$ , *i.e.*  $(1.5+h, 0, 0)$ , à mieux que  $10^{-3}$  près en unité de l'espace réciproque (u.e.r). Les huit autres analyseurs possèdent une petite composante selon  $\vec{c}^*$  variant entre 0.03 et 0.4 u.e.r. En revanche pour tous les analyseurs et pour toutes ces positions, la composante selon  $\vec{b}^*$  au centre de l'analyseur est inférieure à  $10^{-3}$  u.e.r, soit  $0.002 \text{ \AA}^{-1}$  (à modérer par le fait que l'analyseur intègre sur environ  $0.048 \text{ \AA}^{-1}$  selon  $\vec{b}^*$ , soit environ 0.022 u.e.r). Le détail des positions des analyseurs dans l'espace réciproque est reporté Fig. 5.3b. Les spectres sont généralement constitués de 45 points uniformément répartis entre -15 et 15 meV avec un temps de comptage de 60 s ou 90 s par point (soit 45–70 min/9 spectres).

### 5.2.2 Diagramme de phase pression-température

La Fig. 5.4 indique l'ensemble des pressions et températures auxquelles nous avons mesuré la dispersion du phonon, comparé au diagramme de phase expérimental de  $2\text{H-NbSe}_2$ . Nous nous sommes restreints au domaine où la CDW n'est pas présente. En chaque point, nous avons mesuré :

- soit les  $9 \times 9 = 81$  spectres de la Fig. 5.3b

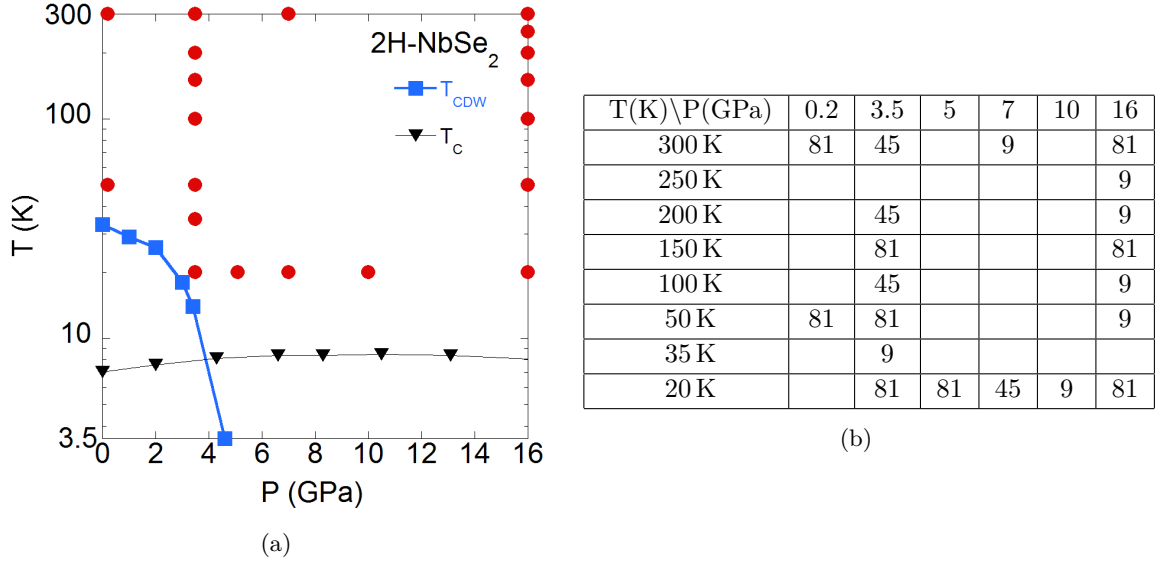


FIGURE 5.4 – (a) (disques rouges) Températures et pressions auxquelles nous avons mesuré la dispersion du phonon mou optique dans 2H-NbSe<sub>2</sub>. (carrés bleus)  $T_{\text{CDW}}$ , d’après Berthier et al. [5] et Feng et al. [29]. (triangles noirs)  $T_c$ , d’après Suderow et al. [115]. (b) Nombre de spectres acquis en chaque point du diagramme de phase. Branche entière :  $9 \times 9 = 81$  spectres. Deuxième moitié de  $\Gamma\text{M}$  :  $9 \times 5 = 45$  spectres. Acquisition unique avec le 3<sup>ème</sup> analyseur en (1.65,0,0) : 9 spectres.

- soit les  $9 \times 5 = 45$  spectres correspondant à la deuxième moitié de  $\Gamma\text{M}$ , où l’on observe le phonon mou
- soit 9 spectres seulement, avec le troisième analyseur en position (1.65,0,0) au plus près du point où le phonon s’amollit le plus.

Le détail du nombre de spectres acquis, à chaque pression et température, est donné dans la Fig. 5.4b.

Les deux cellules à enclume diamant ont été chargées en milieu transmetteur hélium, ce qui procure les meilleures conditions d’hydrostaticité possibles avec ce type de cellule. La pointe des diamants fait  $400\mu\text{m}$  de diamètre et le confinement latéral est assuré par un joint métallique. La pression maximale que peuvent atteindre ces cellules est de 40 GPa. À priori, la pression maximale atteignable dans cette expérience IXS est légèrement inférieure, car le joint métallique se resserre sous pression, or la section du faisceau est d’au moins  $100 \times 60 \mu\text{m}$ .

Ces cellules sont ensuite placées (une seule à la fois) dans un cryostat <sup>4</sup>He avec des fenêtres en Kapton. La pression peut être changée *in situ* grâce à une membrane métallique pressurisée à l’hélium, qui agit comme un piston. La température de base du cryostat <sup>4</sup>He était de 20 K, en raison d’une fuite s’ouvrant à froid qu’il n’a pas été possible de réparer pendant la semaine d’expérience (la température de base est de 2 K en temps normal).

## 5.3 Résultats

### 5.3.1 Dispersion selon $\Gamma\text{M}$ et selon l’axe $\bar{c}^*$

Des spectres typiques, acquis à 300 K et 0.2 GPa, sont présentés Fig. 5.6. Le pic de phonon est très clairement visible sur tous ces spectres. Je constate aussi que la régression donne déjà de bons résultats, en laissant position et amplitude du pic élastique, et position, largeur et amplitude du phonon en paramètres libres. Celle-ci donne des résultats avec une incertitude de quelques pourcent (comme nous le constaterons dans les figures suivantes) et des résidus proches de la valeur statistique attendue.

Dans la géométrie de diffusion que nous avons choisie, les neuf analyseurs sont situés le long d’un arc dans le plan  $(\bar{a}^*, \bar{c}^*)$ . La comparaison des spectres obtenus exactement sur la ligne  $\Gamma\text{M}$  en (1.65,0,0), et de ceux situés légèrement hors de la ligne  $\Gamma\text{M}$ , montre que l’énergie du pic dépend peu de la composante selon  $\bar{c}^*$  : la dispersion selon  $\bar{c}^*$  est donc très faible au voisinage de (1.65,0,0). Examinons maintenant



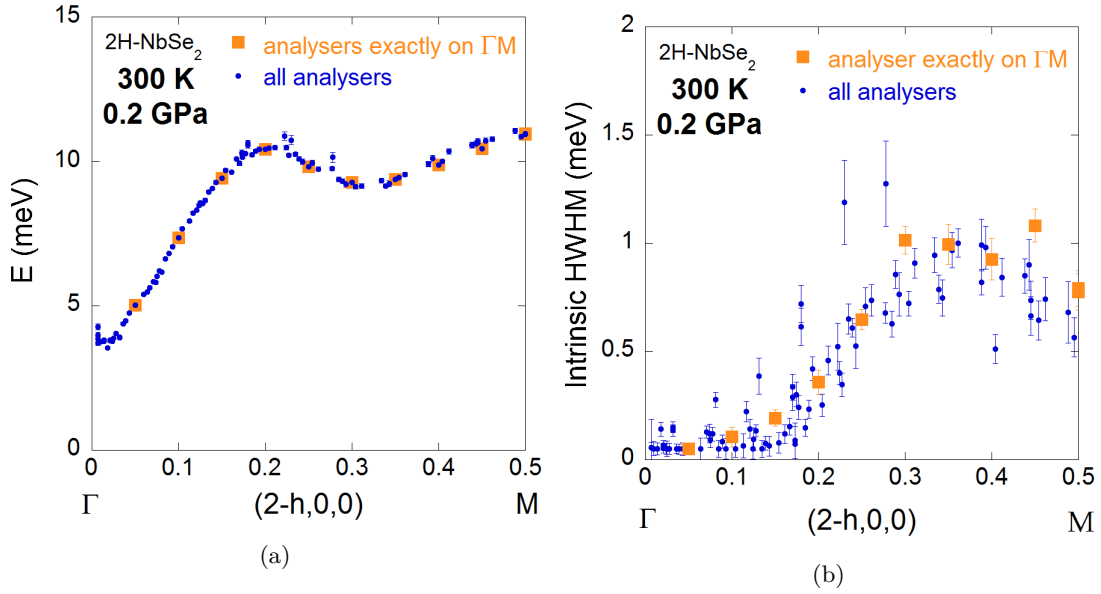


FIGURE 5.5 – (a) Dispersion expérimentale du phonon mou optique. Comparaison entre la position des phonons mesurés exactement sur la ligne  $\Gamma$ M (carrés oranges) et légèrement hors de la ligne (disques bleus). (b) Comparaison des demi-largeurs intrinsèques (HWHM déconvoluée de la résolution expérimentale).

comment varie la dispersion selon  $\vec{c}^*$ , en fonction de  $h$  le long de  $\Gamma$ M.

Dans la Fig. 5.5a, je compare l'énergie du phonon mesurée par l'analyseur n° 3, situé exactement sur la ligne  $\Gamma$ M, et les énergies mesurées par les analyseurs légèrement hors de la ligne. En se restreignant aux mesures sur l'analyseur n° 3, le caractère optique du phonon est facilement reconnaissable : la branche commence aux environs de 5 meV pour  $h = 0$ . Le creux caractéristique du phonon mou apparaît en milieu de zone entre  $h = 0.2$  et  $h = 0.5$ , comme dans les études à pression ambiante [3, 132]. La position du minimum de ce creux se situe autour de  $h = 0.33$ , et contrairement à 2H-NbS<sub>2</sub>, le phonon ne s'amollit pas beaucoup au point M ( $h = 0.5$ ).

En considérant l'ensemble des analyseurs, je constate que les énergies des phonons mesurées par les analyseurs hors axe (disques bleus), viennent s'insérer quasi parfaitement entre les mesures obtenues sur l'analyseur n° 3 (carrés oranges). Le même phénomène se produit pour la demi-largeur intrinsèque, déconvoluée de la résolution expérimentale (Fig. 5.5b). Enfin, j'observe ce phénomène à toute pression et température, sauf à 20 K et 3.5 GPa au voisinage de  $0.33 \Gamma$ M (cf. section suivante).

Ceci montre donc que l'énergie de ce phonon ne dépend quasiment pas de la composante selon  $\vec{c}^*$ , au moins jusqu'à 0.4 u.e.r. Une explication probable de ce phénomène tient au caractère quasi-bidimensionnel du composé, comme dans 2H-NbS<sub>2</sub>. D'ailleurs, les bandes électroniques aussi sont peu dispersives selon l'axe  $\vec{c}^*$  [52].

Cette orientation de l'échantillon est donc particulièrement favorable, car elle permet de tirer parti des neuf analyseurs simultanément, et ainsi « d'améliorer la statistique » d'un facteur neuf. En conséquence, dans les sections suivantes, je présenterai parfois ensemble : les données mesurées exactement sur la ligne  $\Gamma$ M et celles situées légèrement hors de la ligne.

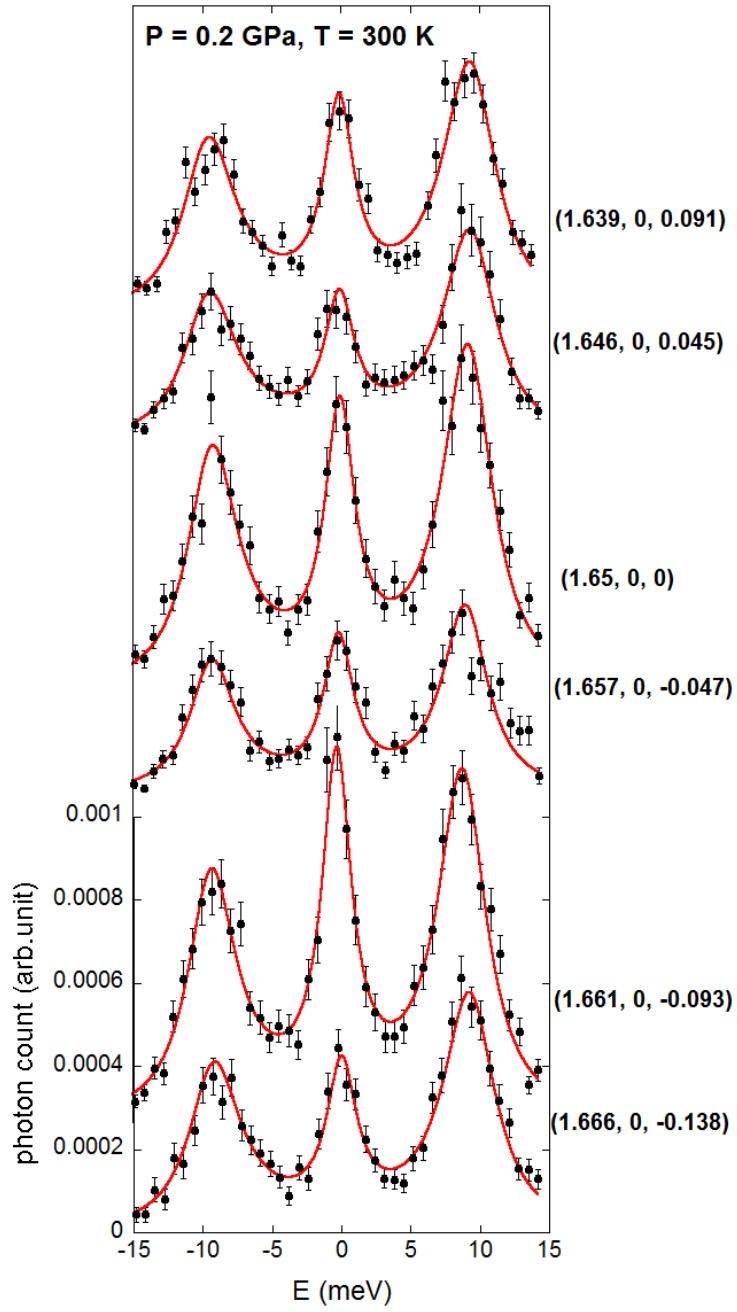


FIGURE 5.6 – Spectres obtenus à 300 K et 0.2 GPa sur différents analyseurs, au voisinage de la position  $(1.65, 0, 0)$ .



### 5.3.2 Dépendance en température du phonon mou à 3.5 GPa

Nous avons mesuré la dépendance en température du phonon mou à 3.5 GPa et 16 GPa. Les spectres expérimentaux acquis sur l'analyseur #3, en (1.65,0,0) et à 3.5 GPa, sont présentés Fig. 5.7. Le pic de phonon est bien visible jusqu'à 50 K. En dessous de cette température, l'amplitude du pic élastique croît et la position du phonon est moins claire. J'effectue une régression où les paramètres libres sont :

1. position du pic élastique
2. amplitude du pic élastique
3. position du phonon
4. largeur intrinsèque du phonon
5. amplitude du phonon
6. fond constant

À l'exception des températures en dessous de 50 K, le résultat de la régression est correct : le décalage introduit par la position du pic élastique est typiquement inférieur à 0.5 meV, et la précision estimée est en moyenne de 0.05 meV. L'incertitude estimée sur l'amplitude du pic élastique et la position du phonon sont de l'ordre de 5%, tandis que celle sur la largeur et l'amplitude du phonon est comprise entre 5 et 20%. Enfin, la valeur du fond constant est toujours inférieure à  $5 \cdot 10^{-5}$  avec une incertitude estimée de  $1 \cdot 10^{-5}$ . En revanche, en dessous de 50 K, bien que la position du phonon soit discernable à l'oeil nu sur la Fig. 5.7a, la régression ne parvient pas à la trouver sans hypothèse supplémentaire.

Dans le cas de 2H-NbS<sub>2</sub>, nous avons effectué des régressions où les largeurs des phonons étaient fixées d'après les calculs *ab initio* du couplage électron-phonon. La justification de cette procédure vient du constat que le couplage électron-phonon semble dominer tous les autres phénomènes qui contribuent à la largeur du phonon (en particulier les effet anharmoniques [28]). En supposant que le même phénomène se produit dans 2H-NbSe<sub>2</sub>, et étant donné que dans cette géométrie de diffusion nous avons pu mesurer la largeur du phonon mou optique avec une bonne précision à haute température, j'ai effectué une régression en fixant la largeur du phonon. Mais pour choisir à quelle valeur fixer la largeur du phonon, j'ai commencé par examiner l'évolution de la largeur en fonction de la pression et de la température sur les courbes où la régression indiquait une bonne précision sur la largeur du phonon (<30%).

- À 300 K et 0.2 GPa (Fig. 5.5b, section précédente) la demi-largeur du phonon mou, déconvoluée de la résolution, est de  $1.00 \pm 0.09$  meV au voisinage de 0.35ΓM.
- À 300 K et 3.5 GPa (Fig. 5.9a), l'incertitude sur la largeur du phonon est de l'ordre de 20%, soit environ deux fois plus qu'à 0.2 GPa<sup>1</sup>. Malgré cela, la demi-largeur déconvoluée semble rester proche de 1 meV au voisinage de 0.35ΓM.
- La dépendance en température de la demi-largeur en (1.65,0,0) à 3.5 GPa (Fig. 5.9b) semble aussi compatible avec une valeur de 1 meV.
- À 16 GPa, loin de la transition CDW, la largeur du phonon semble plus faible avec une valeur moyenne de l'ordre de  $0.4 \pm 0.2$  meV (Fig. 5.9b).

D'après ces évolutions, j'ai effectué une régression à 3.5 GPa en fixant la demi-largeur du phonon à 1 meV. Cette régression contrainte (Fig. 5.7b) permet de trouver une position du phonon qui semble en bon accord avec la position observée à l'oeil nu sur les spectres à 35 et 50 K.

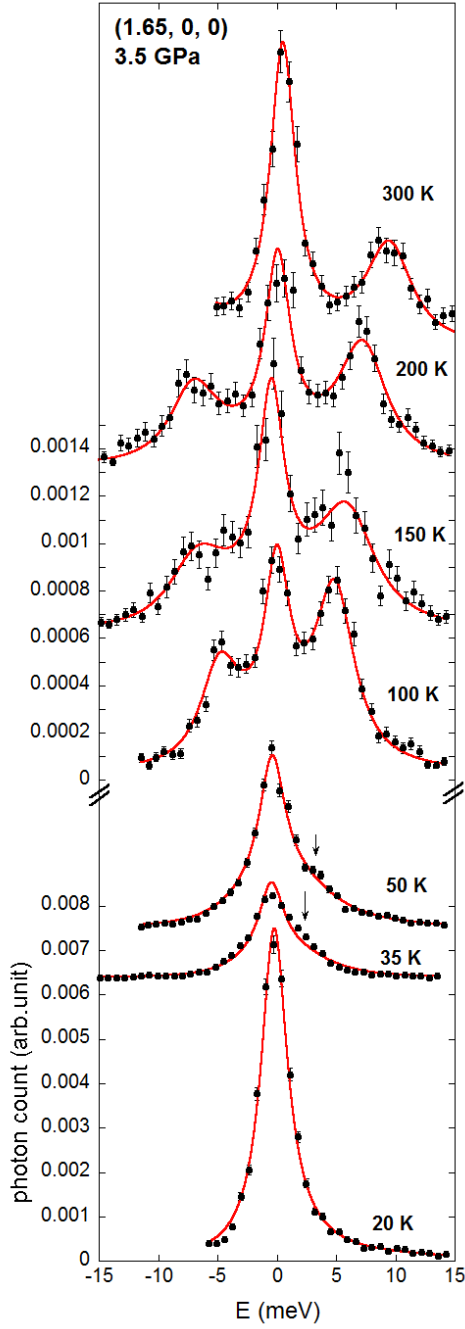
### 5.3.3 Dépendance en température du phonon mou à 16 GPa

La Fig. 5.8 présente les spectres expérimentaux obtenus en (1.65,0,0) à 16 GPa. Je constate que le phonon optique s'amollit encore de façon notable : son énergie diminue de 4 meV entre 300 et 20 K. En revanche, l'énergie de ce phonon reste toujours positive et il ne se chevauche pas avec le pic élastique. La régression produit des résultats avec des incertitudes similaires à celles obtenues à 3.5 GPa au-dessus de 50 K, à l'exception de la largeur intrinsèque déconvoluée qui est de l'ordre de  $0.4 \pm 0.2$  meV (Fig. 5.9b).

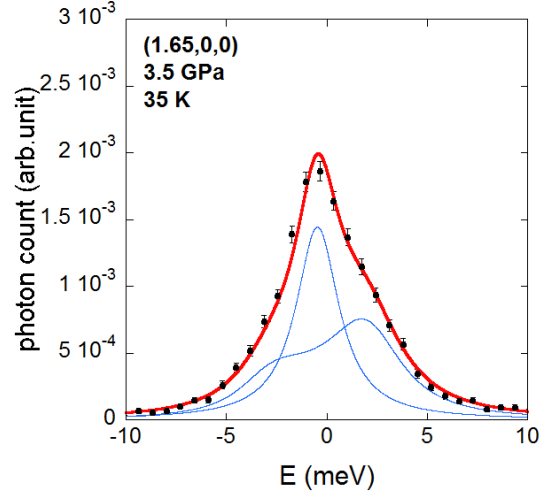
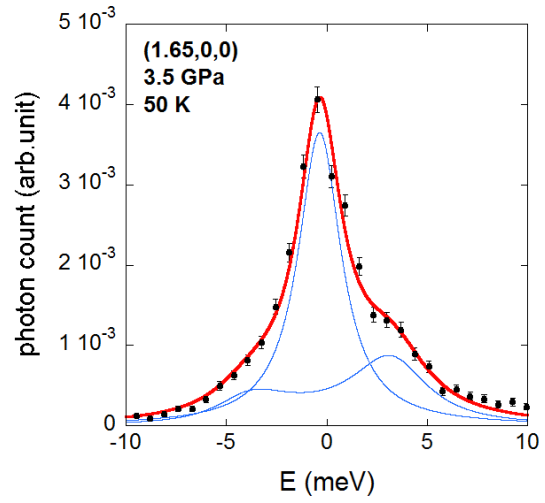
Une largeur plus faible indique que le phonon a un temps de vie plus long et est donc moins couplé aux autres excitations du système. Étant donné que cette largeur plus faible va de pair avec un amollissement moins important qu'à 0.2 GPa (4 meV contre 9 meV), cela suggère que le couplage électron-phonon est réduit. Cette hypothèse serait cohérente avec la disparition de la CDW : le couplage électron-phonon ne

---

1. Lorsqu'on compare les spectres au même point et avec le même analyseur (Fig. 5.6 et 5.7a), les amplitudes des phonons et du bruit semblent pourtant similaires. En revanche, le pic élastique à 3.5 GPa est, selon la température, de deux à vingt fois plus grand que celui à 0.2 GPa. Ceci est probablement la cause de cette augmentation d'incertitude.



(a)



(b)

FIGURE 5.7 – (a) Spectres expérimentaux à  $(1.65, 0, 0)$ , 3.5 GPa et différentes températures. La ligne rouge indique le résultat de la régression où position, largeur et amplitude du phonon sont en paramètres libres (ainsi que la position et l'amplitude du pic élastique, et que le fond constant). L'échelle change en dessous de 50 K car l'amplitude du pic élastique augmente. La position du phonon est visible à l'œil nu (flèches), mais la régression ne parvient pas à la trouver sans hypothèse supplémentaire. (b) En fixant la largeur du phonon à 1.00 meV, une position probable du phonon peut être trouvée à 50 K et 35 K, mais pas à 20 K.

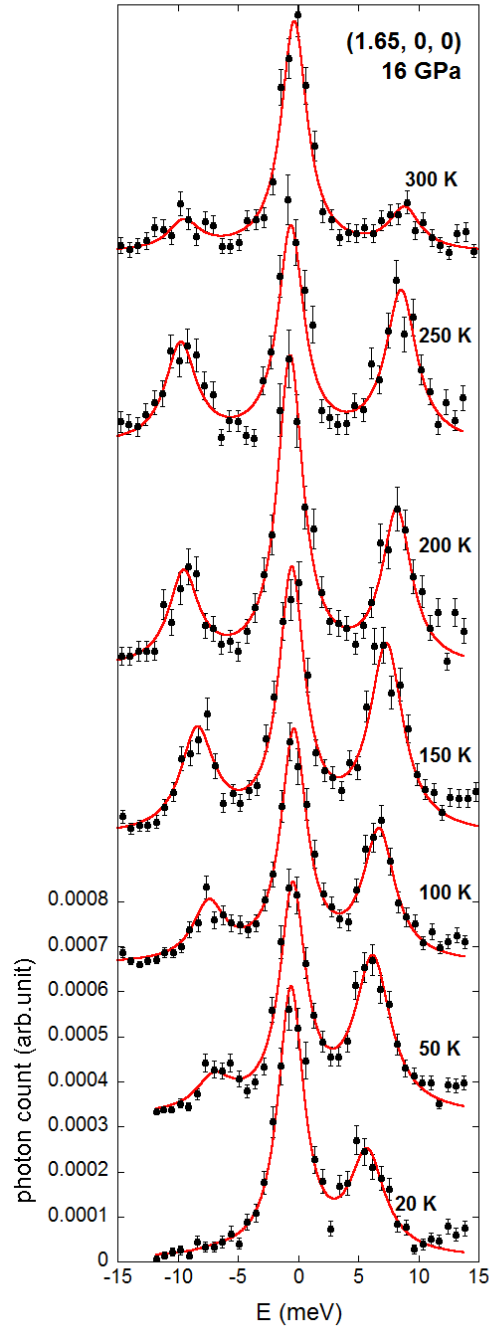


FIGURE 5.8 – Spectres expérimentaux à  $(1.65, 0, 0)$ , 16 GPa et différentes températures. La ligne rouge indique le résultat de la régression où : position et amplitude du pic élastique, position, largeur et amplitude du phonon, et fond constant, sont des paramètres libres.

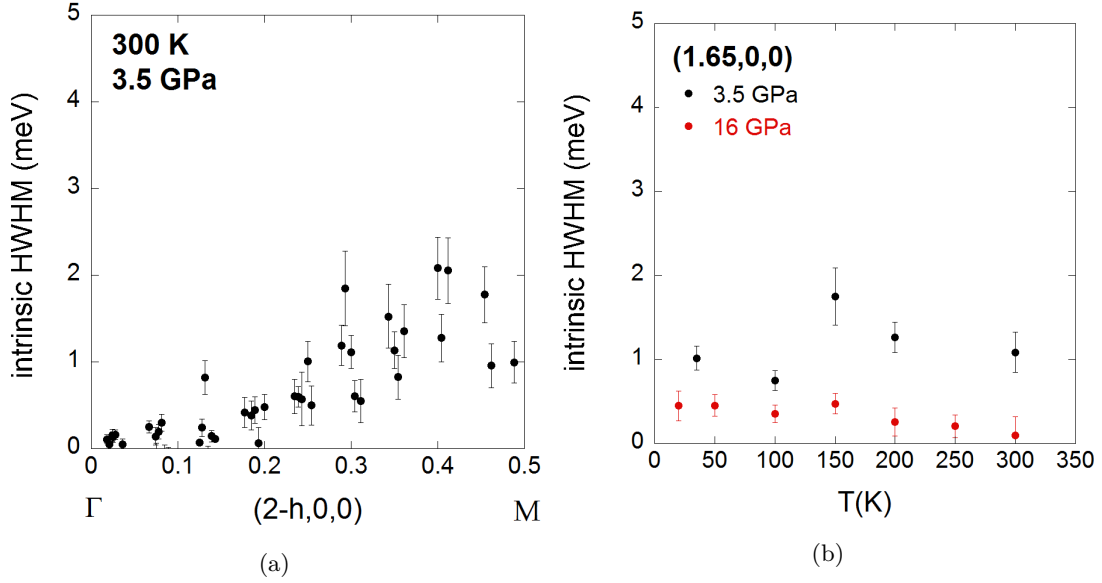


FIGURE 5.9 – Demi-largeur à mi-hauteur, déconvoluée de la résolution expérimentale, du phonon mou optique longitudinal selon  $\Gamma$ M. (a) en fonction de la position sur la ligne  $\Gamma$ M à 3.5 GPa. (b) en fonction de la température à 3.5 GPa et 16 GPa.

serait plus suffisamment important, au delà de  $P_{\text{CDW}} = 4.6$  GPa, pour conduire à l'amollissement complet du phonon et ainsi à la CDW.

Ce phonon mou, dont l'énergie reste toujours positive, lorsque l'état fondamental à température nulle n'est pas la CDW, ressemble en tout point à ceux que nous avons observé dans 2H-NbS<sub>2</sub>. Dans la section suivante je compare les dépendances en température des phonons mous dans 2H-NbS<sub>2</sub> et 2H-NbSe<sub>2</sub>.

### 5.3.4 Comparaison des dépendances en température des phonons mous de 2H-NbS<sub>2</sub> et 2H-NbSe<sub>2</sub>

Dans la Fig. 5.10, je compare les dépendances en température des énergies des phonons mous au carré. J'ai tracé la dépendance en température du phonon mou optique de 2H-NbSe<sub>2</sub> en  $h = 0.325 - 0.35$  à pression ambiante d'après les données de Weber *et al.* [132], et en  $h = 0.35$  à 3.5 GPa et 16 GPa d'après nos mesures. Les dépendances en température des phonons mous optique et acoustique de 2H-NbS<sub>2</sub>, en  $h = 0.375$  à pression ambiante, sont tirées de nos mesures présentées au chapitre 3.

L'examen des courbes de 2H-NbSe<sub>2</sub> sous pression montre d'abord clairement un fait évoqué précédemment : la variation d'énergie du phonon mou, entre 20 K et 300 K, est environ deux fois plus faible à 16 GPa qu'à 3.5 GPa. En revanche, l'énergie du phonon mou à 300 K semble indépendante de la pression.

Dans un second temps, nous avons déjà vu au chapitre 3 que la dépendance en température du phonon mou à pression ambiante, suit une loi quadratique dans les deux composés, aux incertitudes près. L'application de la pression sur 2H-NbSe<sub>2</sub> ne semble pas modifier ce comportement : la dépendance en température de l'énergie du phonon mou semble encore compatible avec une loi quadratique à 3.5 GPa, et dans une moindre mesure à 16 GPa aussi.

### 5.3.5 Bilan et discussion

La Fig. 5.11 résume la dispersion du phonon mou LO de 2H-NbSe<sub>2</sub> à plusieurs températures et à deux pressions différentes : 3.5 GPa et 16 GPa.

Nous avons déjà constaté que l'énergie du phonon mou dépendait fortement de la température, et que la variation d'énergie du mode mou en fonction de la température était plus importante à 3.5 GPa qu'à 16 GPa. En revanche, lorsqu'on compare les données à 300 K, il semble que le creux dans la dispersion soit plus profond à 16 GPa qu'à 3.5 GPa.

Par ailleurs, cette figure montre aussi que la première partie de la branche (pour  $h < 0.2$ ) ne dépend pas de la température. En revanche, la première partie de la branche dépend assez nettement de la

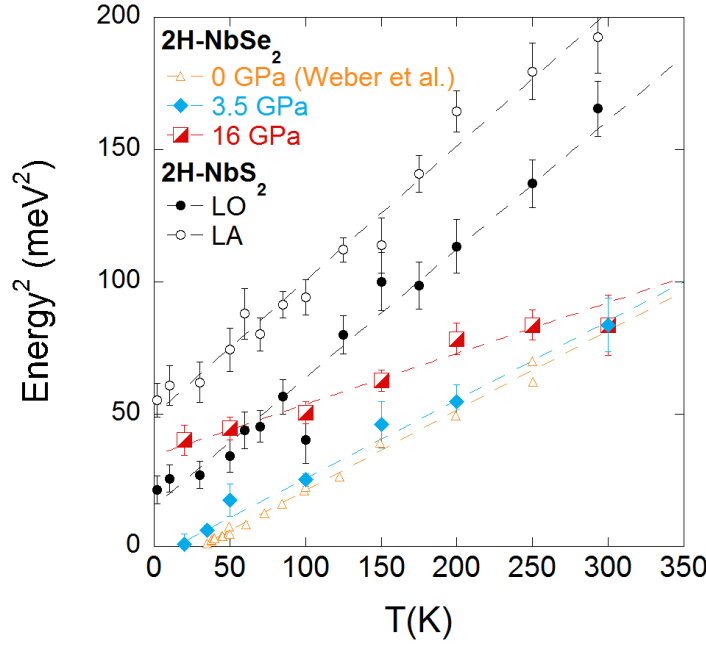


FIGURE 5.10 – Comparaison entre les dépendances en température des phonons mous en  $(0.375, 0, 0)$  de  $2H-NbS_2$  (Longitudinal Optique et Longitudinal Acoustique) et celle du phonon mou optique en  $(0.35, 0, 0)$  de  $2H-NbSe_2$  (à 0 GPa, les données proviennent de [132]). L'ordonnée correspond à l'énergie au carré. Les lignes correspondent aux régressions linéaires pondérées par les incertitudes.

pression : entre 3.5 GPa et 16 GPa, son énergie augmente d'environ 3 meV.

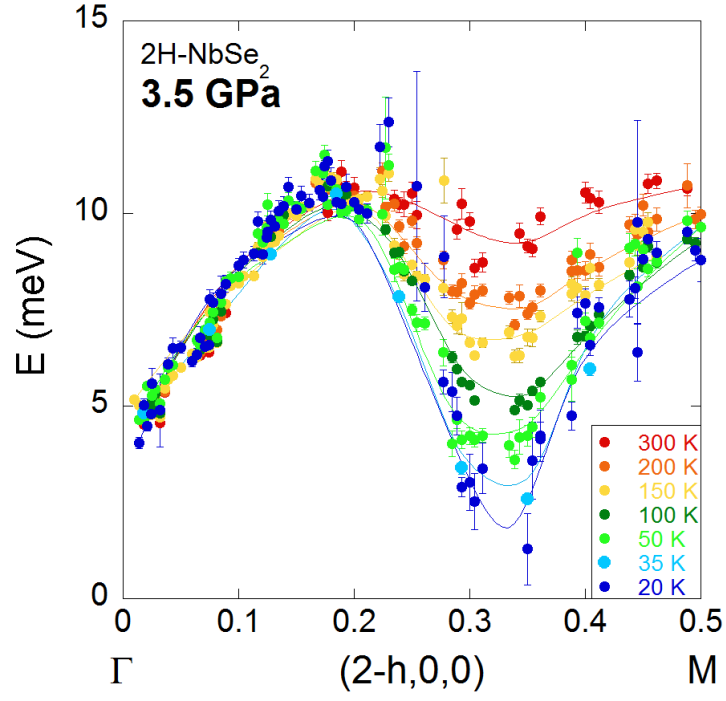
Dans le modèle de phonon le plus simple, l'énergie est proportionnelle à  $\sqrt{k/m}$ , où  $k$  est la constante de force entre deux atomes et  $m$  la masse de ces atomes. La pression a tendance à rapprocher les atomes au sein du cristal, ce qui raidit les potentiels d'interaction et accroît les constantes de force. En conséquence l'énergie des phonons a tendance à augmenter sous pression. L'augmentation d'énergie d'environ 3 meV de la partie  $h < 0.2$  est donc un comportement tout à fait usuel.

En revanche, concernant le phonon mou, nous n'avons pas encore complètement élucidé les raisons du comportement observé :

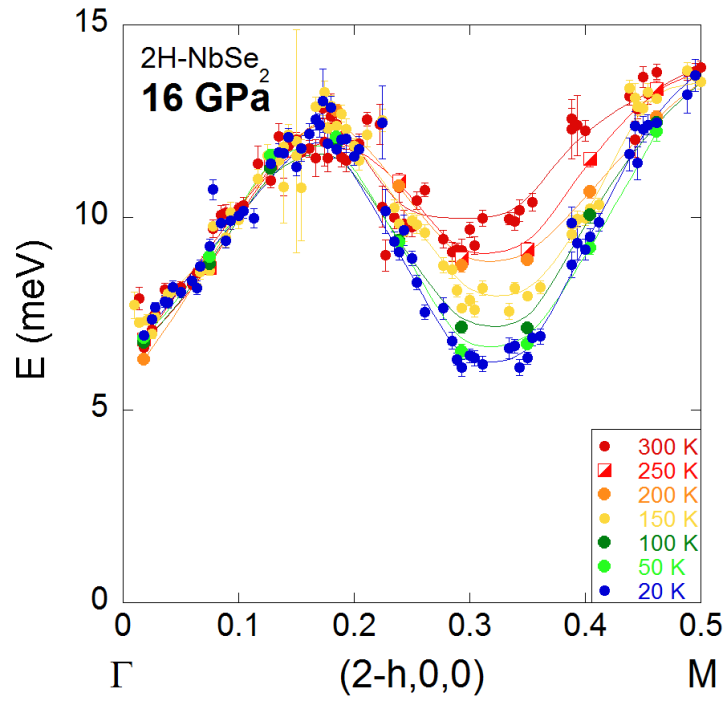
- la dépendance en température du phonon mou dans la gamme 20–300 K semble indiquer la présence de forts effets anharmoniques, comme nous l'avons déjà évoqué dans le cas de  $2H-NbS_2$ . Étant donné que la première partie de la branche, pour  $h < 0.2$ , ne dépend pas de la température, ces effets semblent localisés principalement entre  $h = 0.2$  et  $h = 0.5$ .
- dans le cas de  $2H-NbS_2$ , nous avons montré que l'amplitude du creux dans la dispersion semblait déterminée par l'équilibre entre les effets anharmoniques et le couplage électron-phonon. Le couplage électron-phonon avait tendance à diminuer l'énergie du phonon mou, tandis que les effets anharmoniques produisait l'effet inverse. Sur la Fig. 5.11, les effets anharmoniques (phonon-phonon) sont à priori maximaux sur les courbes à la température la plus élevée : 300 K. Or, à cette température, l'amplitude du creux dans la dispersion est plus importante à 16 GPa qu'à 3.5 GPa. Ceci suggère donc deux possibilités : à 16 GPa, soit les effets anharmoniques sont réduits, soit le couplage électron-phonon est plus fort. Mais, étant donné que la variation d'énergie du phonon mou entre 300 et 20 K est plus faible à 16 GPa qu'à 3.5 GPa, et que la CDW disparaît au delà de  $P_{CDW} = 4.6$  GPa, la première hypothèse semble plus probable.

## 5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, j'ai présenté la dispersion du phonon mou longitudinal optique de  $2H-NbSe_2$ , que nous avons obtenu par des mesures IXS sous pression à basse température, de 0.2 à 16 GPa et de 300 à 20 K. La comparaison des dépendances en pression et des dépendances en température montre que ces deux paramètres ont une influence très différente sur les phonons mous.



(a)



(b)

FIGURE 5.11 –  $2H\text{-NbSe}_2$  : Dispersion du phonon mou LO à plusieurs températures et à deux pressions différentes : (a) 3.5 GPa et (b) 16 GPa. Les lignes sont des guides pour les yeux

- À pression constante, l'augmentation de la température de 20 K à 300 K, conduit à une résorption rapide du creux dans la dispersion, tandis que la partie proche du point  $\Gamma$  ( $h < 0.2$ ) est indépendante de la température.
- À température constante, l'augmentation de la pression conduit à un décalage vers les énergies supérieures de toute la branche de phonon, tandis que l'amplitude du creux dans la dispersion est quasiment constante.

Je constate que le phonon mou est toujours présent à 16 GPa, bien que l'état fondamental à température nulle à cette pression ne soit pas l'état onde de densité de charge. À 16 GPa, l'extrapolation à température nulle de l'énergie du phonon mou optique donne une énergie positive, de façon analogue à 2H-NbS<sub>2</sub>. La dépendance en température du mode mou à 3.5 GPa et 16 GPa est compatible avec une loi quadratique caractéristique du champ moyen.

Nous avons pu résoudre la largeur du phonon mou avec une précision de l'ordre de 20%. Cette largeur est maximale au minimum du creux dans la dispersion. Elle semble être indépendante de la température mais diminuer avec la pression, ce qui pourrait témoigner d'une réduction progressive du couplage électron-phonon avec la pression.

Par ailleurs, je constate que l'amplitude de la dépendance en température est plus faible à 16 GPa ( $\approx 4$  meV) qu'à 3.5 GPa ( $\approx 9$  meV), mais que, à 300 K, le creux dans la dispersion semble plus marqué à 16 GPa qu'à 3.5 GPa. En conséquence, je suggère que les effets anharmoniques sont réduits quand la pression augmente.

Finalement, le résultat principal de ce chapitre est que le phonon mou observé dans 2H-NbSe<sub>2</sub> persiste jusqu'à 16 GPa, soit bien au delà de la pression critique  $P_{\text{CDW}} = 4.6$  GPa où disparaît la CDW. J'ai déjà évoqué que la  $T_c$  ne subit pas de variations brusques jusqu'à 20 GPa, et qu'elle reste aux alentours de 8 K. Je peux donc affirmer que 2H-NbSe<sub>2</sub> sous pression est très similaire à 2H-NbS<sub>2</sub>. Ces résultats suggèrent alors fortement que les phonons mous jouent un rôle prépondérant dans les propriétés supraconductrices des deux composés. Pour établir une analogie complète entre les deux composés, il faudrait pouvoir mesurer le gap supraconducteur de 2H-NbSe<sub>2</sub> sous pression. Ceci n'est pas encore possible expérimentalement, mais à l'avenir, nous envisageons d'essayer de développer des mesures de longueur de pénétration magnétique sous pression.

**Troisième partie**

**Propriétés supraconductrices**





## Chapitre 6

# Techniques expérimentales II

Dans ce chapitre, je présente les techniques de mesures des propriétés supraconductrices. Ce second volet complète et termine la présentation des techniques expérimentales initiée au chapitre 2.

Après une introduction générale sur les propriétés magnétiques d'un supraconducteur, je présenterai, dans l'ordre : la technique de l'oscillateur à diode tunnel pour la mesure de longueur de pénétration magnétique, puis la technique des micro-sondes Hall pour la mesure du premier champ critique, et, dans la dernière partie, je présenterai brièvement la mesure du second champ critique par mesure de chaleur spécifique AC et mesure de susceptibilité magnétique AC locale différentielle.

### 6.1 Propriétés magnétiques d'un supraconducteur

#### 6.1.1 Premier et second champ critiques

Nous avons vu au chapitre 1 qu'il existe deux types de supraconducteurs. Le premier type de supraconducteur est dans l'état Meissner, tant que le champ magnétique excitateur est inférieur au champ critique thermodynamique  $H_c$ . Au-dessus de cette valeur, l'état supraconducteur disparaît.

Dans le second type de supraconducteur, l'augmentation du champ magnétique ne détruit pas globalement l'état supraconducteur. Au-dessus d'un premier champ critique, le champ magnétique pénètre dans le supraconducteur sous la forme de tubes de rayon  $\lambda$ , avec un coeur non supraconducteur de rayon  $\xi$ . Ces tubes sont les « vortex » ou « quantum de flux magnétique ». Ils correspondent à l'unité minimale de flux magnétique qui peut pénétrer dans un supraconducteur

$$\phi_0 = \frac{h}{2e} \approx 2.10^{-15} \text{ Wb} \quad (6.1)$$

Comme la répartition du champ dans le supraconducteur est hétérogène, cette phase est appelée *état mixte*. Le premier champ critique est noté  $H_{c1}$ . La valeur de ce champ critique est étroitement lié aux deux grandeurs caractéristiques d'un supraconducteur que sont la longueur de pénétration magnétique  $\lambda$  et la longueur de cohérence  $\xi$ .

Plus le champ augmente au delà de  $H_{c1}$ , plus l'échantillon contient de vortex. Et lorsque les vortex sont si denses qu'ils commencent à se toucher, l'état supraconducteur disparaît : c'est le second champ critique, noté  $H_{c2}$ . La valeur de ce second champ critique est étroitement lié à  $\xi$ .

Dans la nature, la plupart des supraconducteurs sont de type II, les supraconducteurs à haute température en font notamment partie. Les supraconducteurs de type I se trouvent plutôt parmi les éléments purs comme le plomb ou le mercure.

Comme nous l'avons vu précédemment, un supraconducteur est de type I si  $\xi > \sqrt{2}\lambda$ , sinon il est de type II. Nous avons aussi vu que  $H_{c1}$  était principalement lié à  $\lambda$  tandis que  $H_{c2}$  est seulement lié à  $\xi$ .

Les expressions exactes de  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$  sont un peu plus complexes que les ordres de grandeur présentés au chapitre précédent. Les composés auxquels je me suis intéressé sont tous des composés anisotropes uniaxes ( $a = b \neq c$ ). Dans ce cas, les équations de Ginzburg-Landau anisotropes s'écrivent

$$\begin{aligned}
\mu_0 H_{c2}^{\text{ab}} &= \frac{\phi_0}{2\pi \xi_{\text{ab}} \xi_c} & \mu_0 H_{c1}^{\text{ab}} &= \frac{\phi_0}{4\pi \lambda_{\text{ab}} \lambda_c} [\ln(\kappa \Gamma) + \alpha(\kappa)] \\
\mu_0 H_{c2}^c &= \frac{\phi_0}{2\pi \xi_{\text{ab}}^2} & \mu_0 H_{c1}^c &= \frac{\phi_0}{4\pi \lambda_{\text{ab}}^2} [\ln(\kappa) + \alpha(\kappa)] \\
\kappa &= \frac{\lambda_{\text{ab}}}{\xi_{\text{ab}}} & \Gamma &= \frac{\xi_{\text{ab}}}{\xi_c} = \frac{\lambda_c}{\lambda_{\text{ab}}}
\end{aligned}$$

où, d'après E. H. Brandt [10],  $\alpha$  est une fonction valant approximativement 0.5 pour  $\kappa \gg 1$

$$\alpha(\kappa) = 0.49693 + \exp[-0.41477 - 0.775 \ln(\kappa) - 0.1303 \ln^2(\kappa)] \pm 0.00076 \quad (6.2)$$

Les mesures de  $H_{c1}$  et de  $H_{c2}$  donnent ainsi accès aux valeurs absolues de  $\lambda$  et  $\xi$ , respectivement. La dépendance en température de  $\lambda$  est particulièrement intéressante, car elle procure des informations fondamentales sur la nature du gap supraconducteur, et implicitement sur le mécanisme microscopique de la supraconductivité.

### 6.1.2 Longueur de pénétration magnétique

En dessous de la température de transition supraconductrice, et pour un champ magnétique suffisamment faible ( $< H_{c1}$ ), un supraconducteur est dans l'état Meissner-Ochsenfeld. Il se comporte alors comme un diamagnétique parfait : le champ magnétique à l'intérieur du supraconducteur est nul. Nous avons vu au chapitre 1 que le champ magnétique est expulsé par les supercourants en surface de l'échantillon sur une profondeur  $\lambda$ , la longueur de pénétration magnétique.

#### Approche semi-classique

Lorsque j'ai introduit  $\lambda$  au chapitre 1 Éqn. 1.6, j'ai utilisé une formule de type Drude, liée à la densité d'électron de conduction. Mais ceci est incorrect, car les paires de Cooper sont formées de paires d'électrons au niveau de Fermi.

L'approche semi-classique rigoureuse [19] montre que la longueur de pénétration magnétique est liée aux propriétés du gap supraconducteur et à la surface de Fermi. Les hypothèses faites dans cette approche sont les suivantes :

- la longueur de pénétration magnétique est grande devant la longueur de cohérence :  $\lambda \gg \xi$  (*limite de London*)
- le libre parcours moyen des électrons est grand devant la longueur de cohérence :  $\bar{l} \gg \xi$  (*limite propre*)

La première condition implique que l'électrodynamique est locale, dans le cas contraire il faudrait utiliser l'électrodynamique non locale de Pippard, où les effets des champs électromagnétiques sont moyennés à l'échelle de  $\xi$ . La seconde condition implique que  $\lambda$  et  $\xi$  ont les mêmes valeurs que si le libre parcours moyen était infini. Dans le cas contraire :  $\bar{l} \ll \xi$ , on parle de la *limite sale* et  $\lambda$  et  $\xi$  sont renormalisées par le libre parcours moyen :  $\xi \approx \sqrt{\xi_0 \bar{l}}$  et  $\lambda \approx \lambda_0 \sqrt{\xi_0 / \bar{l}}$  [150].

Sous ces hypothèses, Chandraskhar *et al.* [19] montrent que la densité de supercourants  $\vec{j}_s$  est reliée au potentiel vecteur  $\vec{A}$  par un tenseur  $\mathbb{T}$

$$\vec{j}_s = -(\mathbb{T} - f(\mathbb{T})) \cdot \vec{A} \quad (6.3)$$

où  $f(\mathbb{T})$  est une correction (terme de *backflow*) permettant de respecter la conservation de la charge ( $\text{div}(\vec{j}_s) = 0$ ). Pour une température non nulle, le tenseur  $\mathbb{T}$  se décompose en deux parties  $\mathbb{T} = \mathbb{T}_D - \mathbb{T}_P$ , où

- $\mathbb{T}_D$  correspond à la réponse diamagnétique des supercourants. Ce terme est indépendant de la température. Son anisotropie reflète celle de la surface de Fermi.

$$\mathbb{T}_D \approx \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar c} \oint dS_F \frac{\vec{v}_F \otimes \vec{v}_F}{v_F} \quad (\text{CGS}) \quad (6.4)$$

- $\mathbb{T}_P$  correspond à la réponse paramagnétique des quasiparticules issues de la destruction des paires de Cooper. Son anisotropie est fixée à la fois par celle de la surface de Fermi (indépendante de la température), mais aussi par celle du gap supraconducteur (dépendante de la température).

$$\mathbb{T}_P \approx \frac{e^2}{4\pi^3\hbar c} \oint dS_F \frac{\vec{v}_F \otimes \vec{v}_F}{v_F} \int_{\Delta_k}^{\infty} dE_k \left( \frac{\partial f(E_k)}{\partial E_k} \right) \frac{2E_k}{\sqrt{E_k^2 - \Delta_k^2}} \quad (\text{CGS}) \quad (6.5)$$

où  $\vec{v}_F \otimes \vec{v}_F$  est le tenseur suivant :

$$\vec{v}_F \otimes \vec{v}_F = \begin{bmatrix} v_{F,x} \cdot v_{F,x} & v_{F,y} \cdot v_{F,x} & v_{F,z} \cdot v_{F,x} \\ v_{F,x} \cdot v_{F,y} & v_{F,y} \cdot v_{F,y} & v_{F,z} \cdot v_{F,y} \\ v_{F,x} \cdot v_{F,z} & v_{F,y} \cdot v_{F,z} & v_{F,z} \cdot v_{F,z} \end{bmatrix} \quad (6.6)$$

et où  $\vec{v}_F$  est la vitesse de Fermi,  $\Delta_k$  est le gap supraconducteur éventuellement anisotrope,  $E_k$  est l'énergie d'une quasiparticule excitée au-dessus du gap supraconducteur,  $f(E_k)$  est l'occupation (facteur de Fermi-Dirac) de l'état à une quasi-particule d'énergie  $E_k$ .

Le terme paramagnétique est nul à  $T = 0$  K, mais son importance croît avec la température : à  $T = T_{SC}$  il compense exactement le terme diamagnétique. Ainsi, les propriétés de  $\lambda$  à température nulle sont seulement liées aux propriétés de la surface de Fermi, tandis que les propriétés du gap supraconducteur gouvernent sa dépendance en température.

### Dépendances en température

Pour une surface de Fermi ellipsoïdale, et pour une géométrie où le vecteur potentiel  $\vec{A}$  est aligné selon l'un des axes cristallographiques et tangentiel à la surface d'un demi-espace supraconducteur, les équations précédentes conduisent à une longueur de pénétration magnétique anisotrope

$$\lambda_i^2(T = 0 \text{ K}) = \frac{m_i^*}{\mu_0 n e^2} \quad (6.7)$$

où  $n$  est la densité d'électrons de conduction et  $m^*$  est une masse électronique effective qui correspond à la masse de bande renormalisée<sup>1</sup>.

La dépendance en température de  $n/m_i^*$  est proportionnelle à la fraction d'électrons appariés au niveau de Fermi  $\rho_s(T)/\rho_s(0)$  [95] (ou *densité superfluide* : nulle à  $T = T_{SC}$  et égal à un à  $T = 0$  K). On peut alors introduire explicitement  $\rho_s(T)/\rho_s(0)$  dans l'expression de  $\lambda$  et traiter  $\lambda_{i,0}^2$  comme un préfacteur à déterminer

$$\lambda_i^2(T) = \underbrace{\frac{m_i^*}{\mu_0 n e^2}}_{\lambda_{i,0}^2} \times \frac{\rho_s(0)}{\rho_s(T)} \quad (6.8)$$

La théorie BCS permet ensuite d'exprimer la dépendance en température de  $\rho_s$  en fonction du gap supraconducteur. Dans le cas d'un gap  $\Delta$  isotrope

$$\frac{\rho_s(T)}{\rho_s(0)} = 1 - \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{N(E)}{N_0} \frac{\partial f}{\partial E} dE}_{\text{densité normalisée d'électrons non appariés}} \quad (6.9)$$

avec

$$\frac{N(E)}{N_0} = \begin{cases} \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} & E > \Delta \\ 0 & E < \Delta \end{cases} \quad (6.10)$$

et où le gap  $\Delta$  dépend lui aussi de la température via l'équation implicite de la théorie BCS (cf Chap. 1). Il n'existe pas d'expression analytique de  $\Delta$  en fonction de la température, mais l'équation implicite peut être approximée numériquement. En insérant cette solution approchée  $\Delta(T)$  dans l'équation précédente, on obtient les courbes qui me servent de références, dans les chapitres suivants, pour comparer mes résultats à la théorie BCS isotrope en couplage faible.

1. La densité d'électrons de conduction apparaît dans cette formule, car elle fixe la taille de la surface de Fermi lorsque celle-ci est un ellipsoïde. Par ailleurs, le terme de *backflow* est nul dans cette géométrie. Si la surface de Fermi n'est pas un ellipsoïde, la formule reste formellement valable. Mais la masse  $m_i^*$  devient alors un simple coefficient, sans relation avec la masse de bande renormalisée [19, p. 544].

Dans la limite des basses températures, il existe aussi une expression analytique de cette solution. En dessous d'environ  $T_{SC}/3$ , les variations de longueur de pénétration sont exponentielles :

$$\frac{\delta\lambda(T)}{\lambda(0\text{ K})} = \sqrt{\frac{\pi\Delta(0\text{ K})}{2k_B T}} \exp\left(-\frac{\Delta(0\text{ K})}{k_B T}\right) \quad (6.11)$$

Dans ce cas, les mesures de longueur de pénétration permettent de remonter à la valeur du gap à température nulle.

### Autres topologies de gap supraconducteur

Pour les autres types de gap supraconducteur présentés au Chap.I, les variations de longueur de pénétration sont différentes.

Pour un gap présentant des nœuds, comme le gap de symétrie  $d$  des cuprates, les variations de longueur de pénétration sont *linéaires* à basse température.

$$\delta\lambda(T) \propto \lambda(0\text{ K}) \frac{T}{T_c} \quad (6.12)$$

Dans le cas des supraconducteurs multi-bandes ou anisotropes, comme le composé  $\text{MgB}_2$ , la principale contribution à basse température est liée aux paires de Cooper brisées via la plus petite valeur du gap supraconducteur. On observe alors une dépendance en température exponentielle de type BCS, mais dont l'échelle d'énergie est seulement celle de cette plus petite valeur. La modélisation par la dépendance en température de l'Éq. 6.11, permet d'obtenir la valeur à température nulle de cette petite échelle d'énergie.

À plus haute température, on observe la contribution des autres échelles d'énergie du gap supraconducteur. Dans le cas d'un modèle BCS isotrope à deux gaps, la densité superfluide varie selon

$$\frac{\rho_s(T)}{\rho_s(0)} = x \cdot \frac{\rho_1(T)}{\rho_1(T=0\text{ K})} + (1-x) \cdot \frac{\rho_2(T)}{\rho_2(T=0\text{ K})} \quad (6.13)$$

où  $x$  est la contribution de chaque bande à la densité d'électrons de conduction à  $T = 0\text{ K}$ .  $\rho_1(T)$  et  $\rho_2(T)$  présentent chacune un comportement thermiquement activé correspondant respectivement soit au premier gap  $\Delta_1(T)$  soit au second gap  $\Delta_2(T)$ .

Dans le cas d'un gap anisotrope, la dépendance en température de la variation de densité superfluide est théoriquement différente du modèle à deux gaps. Mais, si les valeurs extrémales du gap anisotrope sont similaires aux deux valeurs  $\Delta_1(T)$  et  $\Delta_2(T)$  du modèle à deux gaps, alors ces deux modèles sont difficilement distinguables expérimentalement.

### 6.1.3 Susceptibilité magnétique dans l'état Meissner

*NB : sauf mention explicite, les unités sont toujours celles du Système International (SI). L'usage des unités cgs est cependant fréquent en magnétisme. Pour rappel :*

$$\chi_m(SI) = 4\pi\chi_m(cgs) \quad (6.14)$$

*Je me restreins au cas des composés anisotropes uniaxes ( $a = b \neq c$ ). Les calculs suivants sont effectués en limite de London ( $\lambda \gg \xi$ ), qui est toujours valable dans les supraconducteurs de type II.*

La susceptibilité magnétique  $\chi_m$  d'un matériau est la grandeur qui relie l'aimantation  $\vec{M}$  à l'excitation magnétique  $\vec{H}$

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H} \quad (6.15)$$

le champ magnétique dans le matériau s'exprime alors

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0(1 + \chi_m)\vec{H} \quad (6.16)$$

Si  $\chi_m$  est positive, le matériau est paramagnétique, son aimantation s'aligne avec le champ exciteur. Typiquement,  $\chi_m$  est de l'ordre de  $10^{-4} - 10^{-3}$  pour des électrons de conduction (Pauli), et d'environ  $\frac{1-10}{T-\Theta}$  (SI) (Curie-Weiss) pour des impuretés paramagnétiques ( $\Theta = 0\text{ K}$ ) ou ferromagnétiques ( $\Theta > 0\text{ K}$ ). Si  $\chi_m$  est négative, le matériau est diamagnétique, son aimantation s'oppose au champ exciteur. Usuellement, la susceptibilité associée au diamagnétisme est faible, environ  $-10^{-5}$ , sauf pour les supraconducteurs où  $\chi_m = -1$  dans le cas idéal, caractéristique d'un diamagnétique parfait. Expérimentalement,  $\chi_m$  n'est jamais égal à -1, pour deux raisons :

1. le champ magnétique pénètre en surface du supraconducteur sur une distance  $\lambda$ . L'aimantation est donc plus faible en surface. Autrement dit, la réponse magnétique est plus faible, et la susceptibilité magnétique moyenne devrait donc être supérieure à  $-1$  (notez le signe moins). Cet effet est dominant lorsque  $\lambda$  est similaire à la taille de l'échantillon, *i.e.* proche de  $T_c$  ou pour des échantillons microscopiques.
2. l'aimantation du matériau étant non négligeable devant le champ exciteur  $H$ , le supraconducteur interagit aussi avec son propre champ. Par conservation du flux, le champ magnétique expulsé du centre de l'échantillon s'ajoute au champ exciteur sur les bords de l'échantillon. La réponse magnétique est donc en apparence plus grande, *i.e.* la susceptibilité est inférieure à  $-1$ . Cet effet est appelé *effet démagnétisant*<sup>2</sup>.

Dans les deux cas, la géométrie de l'échantillon supraconducteur a une influence notable sur la susceptibilité magnétique. Si l'échantillon est un ellipsoïde, le champ exciteur est uniforme dans le supraconducteur, mais sa valeur est plus grande à cause de l'effet démagnétisant

$$\vec{H} = \vec{H}_0 - N\vec{M} \quad (6.17)$$

où  $N$  est le facteur démagnétisant ( $0 < N < 1$ ) et  $-N\vec{M}$  est orienté dans le même sens que  $\vec{H}$ . En effet, le champ magnétique est nul dans le supraconducteur

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H}_0 - N\vec{M} + \vec{M}) = \vec{0} \quad (6.18)$$

D'où

$$\vec{M} = -\frac{\vec{H}_0}{1-N} \quad \text{et} \quad \vec{H} = \vec{H}_0 + N\frac{\vec{H}_0}{1-N} \quad (6.19)$$

Ainsi

$$\chi_m = -\frac{1}{1-N} < -1 \quad (6.20)$$

Si l'échantillon n'est pas un ellipsoïde, le champ exciteur en surface n'est pas uniforme, on ne peut donc pas définir de facteur démagnétisant. Cependant, on peut encore définir un facteur démagnétisant effectif reliant l'aimantation moyenne au champ exciteur

$$\langle \vec{M} \rangle = -\frac{\vec{H}_0}{1-N_{\text{eff}}} \quad \text{et} \quad \langle \chi_m \rangle = -\frac{1}{1-N_{\text{eff}}} < -1 \quad (6.21)$$

Dans la section suivante, je vais examiner différentes géométries usuelles. Quelle que soit la forme de l'échantillon et l'orientation du champ magnétique, l'ensemble des modèles présentés aboutit à une formule générique de la susceptibilité magnétique

$$\langle \chi_m \rangle = \frac{-1}{(1-N)} \left[ 1 - \frac{\lambda}{R} \tanh\left(\frac{R}{\lambda}\right) \right] \quad (6.22)$$

où  $\lambda$  est la longueur de pénétration magnétique, et  $R$  une dimension géométrique effective de l'échantillon. Dans cette équation, le premier facteur correspond à l'effet démagnétisant, et le second facteur correspond à l'effet de la longueur de pénétration magnétique.

Au voisinage de  $T_{SC}$ , la longueur de pénétration magnétique diverge et l'aimantation du supraconducteur tend vers zéro. La susceptibilité magnétique du supraconducteur est alors dominée par l'atténuation exponentielle du champ magnétique sur une distance  $\lambda$ . Comme le champ magnétique pénètre par plusieurs côtés du supraconducteur, des sommes d'exponentielles interviennent, ce qui constitue le facteur tangente hyperbolique.

À plus basse température, la longueur de pénétration magnétique ( $100 \text{ nm}$ ) est généralement négligeable devant la taille de l'échantillon ( $> 10 \mu\text{m}$ ). Le facteur tangente hyperbolique est alors proche de 1. La susceptibilité magnétique est donc plutôt dominée par l'effet démagnétisant : elle tend vers la valeur constante  $\frac{-1}{(1-N)}$ , inférieure à  $-1$ , qui dépend seulement de la géométrie de l'échantillon.

Remarquez que la valeur absolue de la susceptibilité magnétique dépend finement de ces deux effets et de la géométrie précise de l'échantillon. Il est donc délicat de remonter à la valeur absolue de  $\lambda$  à partir de

---

2. Cette appellation semble antinomique, car elle s'applique à l'origine aux composés ferromagnétiques où l'aimantation s'oriente dans le sens du champ exciteur. Le champ démagnétisant a alors pour effet de diminuer la valeur apparente du champ exciteur, ce qui réduit l'aimantation totale.

la dépendance en température de  $\chi_m$ . En revanche, la dépendance en température de  $\chi_m$  est uniquement lié à celle de  $\lambda$ . Elle permet ainsi de remonter aux variations relatives de  $\lambda$ . Ces variations sont cependant très faibles à basse température et leur mesure nécessite un susceptomètre extrêmement sensible : c'est le principe physique de la mesure de longueur de pénétration magnétique par un oscillateur à diode tunnel. Ce dispositif expérimental est décrit dans la partie suivante, après l'examen des différentes géométries usuelles pour un échantillon supraconducteur.

#### 6.1.4 Expressions analytiques pour différentes géométries

1. **Barreau infiniment long**, de section rectangulaire, avec un champ excitateur parallèle à la dimension infinie, Fig. 6.1.

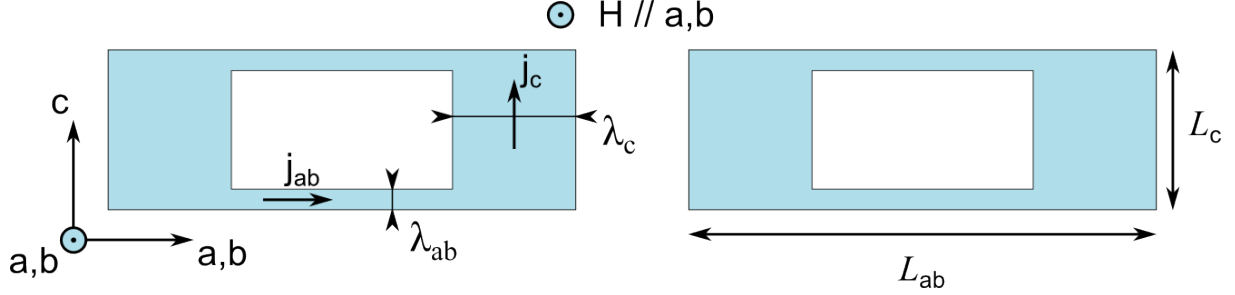


FIGURE 6.1 – Pénétration du champ magnétique (zones en bleu clair) dans un supraconducteur anisotrope de section rectangulaire.  $\lambda_i$  est définie à partir de la direction des supercourants selon les axes cristallographiques.

Il n'y a pas d'effet démagnétisant et l'expression de la susceptibilité magnétique a été calculée analytiquement. Par exemple, Mansky *et al.* [73] obtiennent l'expression suivante

$$\chi_m = -1 + \frac{2\lambda_{ab}}{L_c} \tanh\left(\frac{L_c}{2\lambda_{ab}}\right) + \frac{16\lambda_c}{\pi^2 L_{ab}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\tanh(q_n L_{ab}/2)}{(2n+1)^2 (k_n^2 \lambda_{ab}^2 + 1)^{3/2}} \quad (6.23)$$

avec

$$k_n = \frac{2n+1}{L_c} \pi \quad \text{et} \quad q_n^2 = \frac{k_n^2 \lambda_{ab}^2 + 1}{\lambda_c^2} \quad (6.24)$$

Pour les applications, ils conseillent de restreindre la somme aux cinquante premiers termes.

Si  $\lambda_{ab} \ll L_c$  et  $\lambda_c \ll L_{ab}$ , l'expression précédente se simplifie beaucoup [96]

$$\chi_m = -1 + \frac{2\lambda_{ab}}{L_c} \tanh\left(\frac{L_c}{2\lambda_{ab}}\right) + \frac{2\lambda_c}{L_{ab}} \tanh\left(\frac{L_{ab}}{2\lambda_c}\right) \quad (6.25)$$

2. **Disque d'épaisseur  $2d$** , de rayon  $w$ , avec une longueur de pénétration magnétique isotrope et un champ excitateur parallèle à l'axe de révolution du disque.

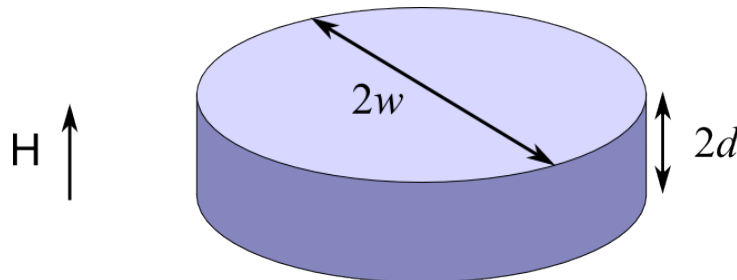


FIGURE 6.2 – Disque d'épaisseur  $2d$  et de rayon  $w$ , avec un champ magnétique parallèle à l'axe de révolution du disque.

Il y a un effet démagnétisant important, mais on ne peut plus définir de facteur démagnétisant dans cette géométrie. Prozorov *et al.* [94] proposent une expression semi-analytique valable pour  $\lambda < 0.4w$

$$\langle \chi_m \rangle = \frac{-1}{(1-N)} \left[ 1 - \frac{\lambda}{R} \tanh \left( \frac{R}{\lambda} \right) \right] \quad (6.26)$$

où  $N$  est un facteur démagnétisant effectif et  $R$  une dimension effective

$$\frac{1}{(1-N)} \approx 1 + \frac{w}{2d} \quad \text{et} \quad R = \frac{w}{2 \left\{ 1 + \left[ 1 + \left( \frac{2d}{w} \right)^2 \right] \arctan \left( \frac{w}{2d} \right) - \frac{2d}{w} \right\}} \quad (6.27)$$

3. **Pavé rectangulaire**, d'épaisseur  $2d$  et de dimensions latérales  $L_{ab} \times L_c$ , la formule du cas précédent peut s'adapter. Semi-analytiquement, Prozorov *et al.* [96] montrent qu'il suffit de remplacer le rayon

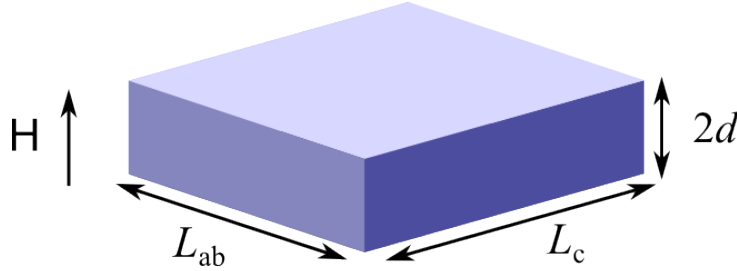


FIGURE 6.3 – Pavé d'épaisseur  $2d$  et de dimensions latérales  $L_{ab} \times L_c$ , avec un champ magnétique perpendiculaire à la plus grande face.

$w$  du disque par une dimension latérale effective

$$w = \frac{L_{ab}L_c}{2L_{ab} + \frac{4L_c}{3}} \quad (6.28)$$

Un calcul analytique approximatif donne une expression symétrique. Mais, les auteurs mentionnent que l'asymétrie de cette formule provient de la simulation numérique de l'équation du cas 1, dans sa forme isotropique  $\lambda_{ab} = \lambda_c$ , et très certainement avec  $L_c \ll L_{ab}$  puisqu'ils modélisent des échantillons de cuprates.

Après cette présentation du lien entre la susceptibilité magnétique et la longueur de pénétration, nous allons voir dans la section suivante comment mesurer la susceptibilité magnétique moyenne.

## 6.2 Oscillateur à diode tunnel

La technique de l'oscillateur à diode tunnel, en anglais Tunnel Diode Oscillator (TDO), permet de mesurer de très faibles variations relatives de la susceptibilité magnétique moyenne d'un matériau. Dans un supraconducteur, on peut alors en déduire les variations relatives de la longueur de pénétration magnétique et ainsi obtenir des informations sur l'amplitude et la topologie du gap supraconducteur.

Le cœur du dispositif est constitué d'un circuit résonant  $LC$ , dont les oscillations spontanées sont entretenues par une diode tunnel polarisée dans sa zone de résistance négative. L'échantillon est placé au sein de la bobine. Les variations de susceptibilité magnétique de l'échantillon modifient l'impédance de la bobine, et donc la fréquence de résonance du circuit. Cette technique possède trois avantages majeurs :

- la fréquence est la grandeur physique que l'on sait mesurer avec le plus de précision. Cette technique est donc extrêmement sensible. Actuellement le système est capable de détecter des variations de fréquence de l'ordre de  $10^{-9}$ , ce qui correspond à une précision d'environ 1 Å sur les variations de la longueur de pénétration
- la mesure peut être effectuée à très faible champ magnétique, 1  $\mu$ T environ, ce qui est bien inférieur à  $\mu_0 H_{c1}(0\text{ K})$  et exclut les phénomènes dus à la dynamique des vortex
- le gap supraconducteur  $\Delta$  impose une fréquence de coupure  $f_c = \frac{\Delta}{\hbar}$ , mais la mesure se fait à basse fréquence  $f \approx 10\text{ MHz} \ll f_c$ . La susceptibilité magnétique mesurée peut donc être assimilée à sa valeur à fréquence nulle (DC)



Contrairement aux techniques de mesures en cavité supraconductrices, le TDO ne nécessite pas de facteur de qualité  $Q$  élevé. Les valeurs généralement annoncées pour  $Q$  sont comprises entre 100 et 1000 [24, 96]. Cela explique que les oscillations sont de faible amplitude, et que l'amplitude du champ dans la bobine est de l'ordre du microtesla. Mais il y a un autre avantage à cela : il n'est pas nécessaire de fabriquer le résonateur avec des matériaux supraconducteurs pour obtenir de telles valeurs de  $Q$ . La mesure peut donc aussi être réalisée en présence d'un champ magnétique statique. Cela permet dans certains cas de mesurer  $H_{c1}$  [113], ou d'observer différents effets, par exemple la contribution des impuretés paramagnétiques ou la dépendance de  $\lambda$  en champ, cf. [96] et références incluses.

### 6.2.1 Mesure de susceptibilité magnétique

En première approximation<sup>3</sup>, la fréquence des oscillations spontanées du circuit est la fréquence de résonance du circuit  $LC$

$$f_0 = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_0 C_0}} \quad (6.30)$$

Pour une faible variation d'inductance  $\Delta L = L - L_0$  on observe donc un petit déplacement de la fréquence  $f$  du circuit

$$f - f_0 = -\frac{1}{2}f_0 \frac{\Delta L}{L_0} \quad (6.31)$$

Voyons maintenant comment les variations d'inductance sont reliées à la susceptibilité magnétique du matériau.

L'inductance  $L$  de la bobine est liée à la partie réelle de la susceptibilité magnétique du matériau placé en son sein. En l'absence d'effet démagnétisant, on peut montrer (cf. 9.1) que l'inductance de la bobine est la somme de trois termes

$$L = \mu_0 n^2 V_{bob} + \mu_0 \chi_m n^2 V_{P-E} + \mu_0 \langle \chi_m \rangle n^2 V_{expulsé} \quad (6.32)$$

où le premier terme est l'inductance à vide de la bobine, le second est la contribution magnétique du porte-échantillon de susceptibilité  $\chi_m$ , et le troisième est la contribution de l'échantillon.  $n$  est le nombre de spires par mètre de la bobine. Notez que cette formule ne fait pas intervenir la susceptibilité magnétique du supraconducteur<sup>4</sup>, mais sa valeur moyenne  $\langle \chi_m \rangle$  qui relie l'aimantation moyenne à l'excitation magnétique (cf. 9.1). Comme mentionnés précédemment, les effets démagnétisants sont inclus empiriquement en utilisant la même formule avec une susceptibilité magnétique moyenne effective  $\langle \chi_{eff} \rangle$  [94]

On peut maintenant exprimer la variation de fréquence causée par la présence du matériau supraconducteur

$$f - f_0 = -\frac{1}{2}f_0 \frac{L - L_0}{L_0} = -\frac{1}{2}f_0 \frac{\mu_0 \langle \chi_{eff} \rangle n^2 V_{expulsé}}{\mu_0 n^2 V_{bob}} = -\frac{V_{expulsé}}{2V_{bob}} f_0 \langle \chi_{eff} \rangle \quad (6.33)$$

dans cette expression  $f_0$  est la fréquence de résonance à vide, et on a négligé la contribution du porte-échantillon, qui fait l'objet d'un paragraphe dédié ci-après.  $\chi_{eff}$  peut alors être reliée à la longueur de pénétration magnétique  $\lambda$  en fonction de la géométrie de l'échantillon, d'après les formules que nous avons vues dans la section précédente.

On dispose de solutions analytiques seulement si l'échantillon est un ellipsoïde ou pour certaines géométries sans effet démagnétisant. Dans le cas général, la détermination de  $\chi_{eff}$  est un problème non trivial. Cela revient à calculer la distribution du champ magnétique dans la bobine, autour de l'échantillon supraconducteur. Les formules semi-analytiques de Prozorov *et al.* [96] présentées dans la section précédente, ont justement été obtenues en utilisant des simulations numériques à base d'éléments finis.

Examinons maintenant la réalisation concrète du circuit LC oscillant à diode tunnel.

3. En toute rigueur, la fréquence de résonance n'est pas exactement celle du circuit  $LC$ , il existe un terme correctif  $\epsilon$  (cf. Réf. [24, Éq.6])

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \frac{1 - \epsilon}{\sqrt{LC}} \quad (6.29)$$

le facteur  $\epsilon$  est proche de 0, mais son expression est complexe et dépend des autres paramètres du circuit, notamment de  $L$ . D'après [24], quand le circuit est optimisé et qu'il s'agit, comme dans notre cas, de mesurer une très faible variation de  $L$ , cette seconde dépendance en  $L$  ne donne qu'une correction négligeable.

4. La susceptibilité magnétique  $\chi_m$  est en effet hétérogène au sein du supraconducteur. H étant supposé parfaitement uniforme dans la bobine,  $\chi_m$  reflète la dépendance spatiale de l'aimantation. Elle peut même être tensorielle si  $\vec{H}$  et  $\vec{M}$  ne sont pas colinéaires. :  $\vec{M} = [\chi_m] \cdot \vec{H}$ .

## 6.2.2 Dispositif expérimental

Le système de mesure de longueur de pénétration est installé sur une canne  $^3\text{He}$  pompé en continu, construite au laboratoire. Cette canne est adaptée à un cryostat  $^4\text{He}$  à bain pompé (Cryostat Orange standard 70 mm, de marque AS Scientific).

### Cryogénie

Le cryostat, en photographie Fig. 6.4, est constitué d'un puits central sous faible pression d'hélium, dont la température peut varier de 1.8 K à 300 K. La source froide est une « boîte à 1 K » collée contre la paroi externe du puits. L'hélium liquide, conservé à 4.2 K à pression ambiante dans les réservoirs, est aspiré dans la boîte à 1 K. Un système de pompage maintient la boîte à 1 K à une pression inférieure à la pression de vapeur saturante de l'hélium. L'hélium bout en permanence pour tenter de rétablir la pression d'équilibre, ce qui requiert de l'énergie et ainsi abaisse la température du système. Le contact thermique entre le puits et la canne est assuré par une petite quantité d'hélium 4 (quelques millibars pour un volume d'une dizaine de litres).

En dessous de 2 K environ, la pression de vapeur saturante de l'hélium 4 chute fortement (au moment de la transition superfluide) en conséquence il devient très difficile d'abaisser suffisamment la pression de l'hélium pour le faire bouillir. Pour descendre en dessous de 1.8 K le système à  $^3\text{He}$  pompé est nécessaire. Le principe de fonctionnement est le même, mais la pression de vapeur saturante de l'hélium 3 reste élevée à des températures plus basses, jusqu'à environ 0.2 K. La température de base de notre dispositif est de 0.45 K. Le refroidissement complet du système, de 300 à 0.45 K, nécessite une demi-journée.

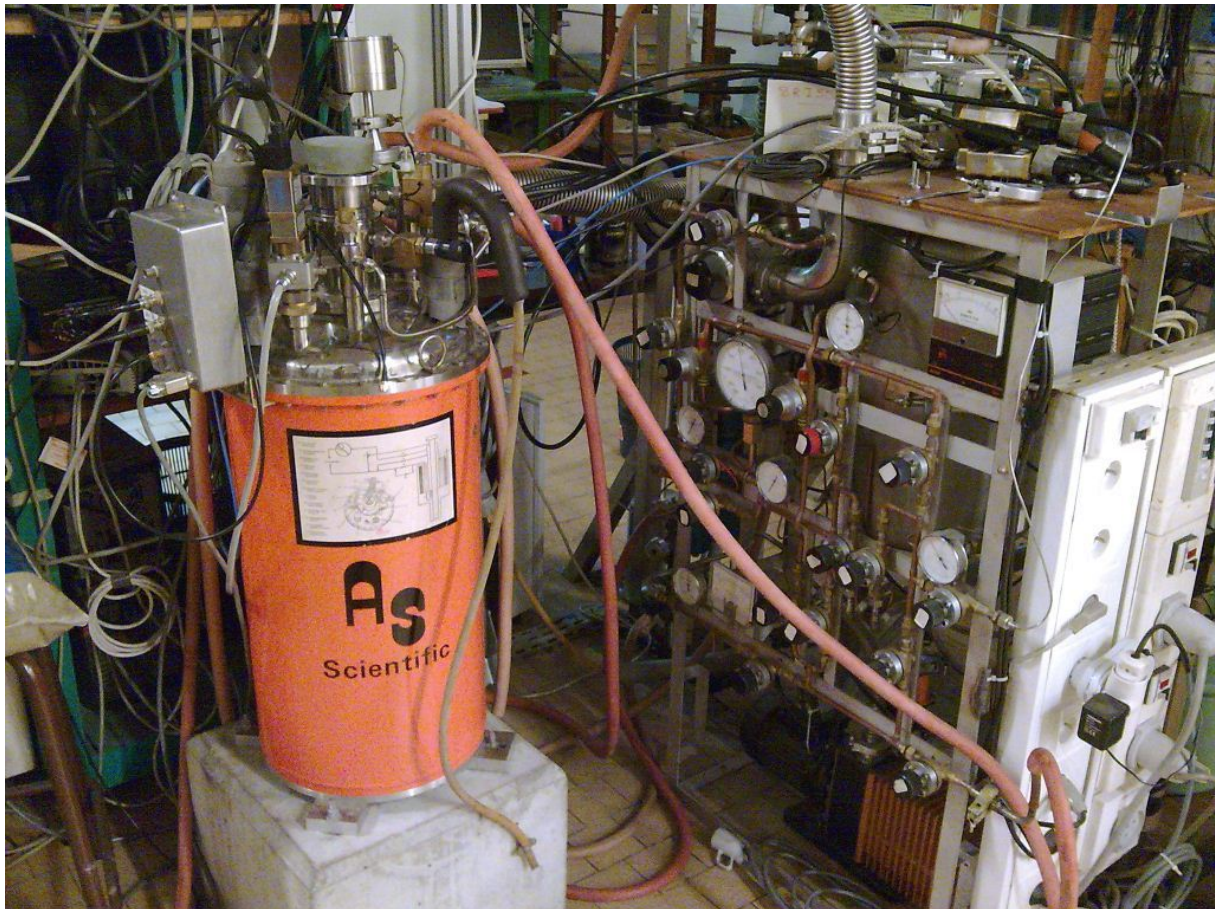


FIGURE 6.4 – Le réfrigérateur  $^3\text{He}$  utilisé pour les mesures de longueur de pénétration, température de base : 450 mK

## Électronique basse température : oscillateur à diode tunnel

L'échantillon supraconducteur est placé au sein d'une bobine dans un circuit électronique auto-oscillant. Le principe général d'un circuit auto-oscillant est de boucler un amplificateur large bande sur un filtre passe-bande. Quand l'amplification devient supérieure à l'amortissement du système, le bruit électrique amplifié, puis filtré, puis amplifié, et ainsi de suite... va conduire à des oscillations stables dont la fréquence dépendra du filtre, et dont l'amplitude est déterminée par les non-linéarités du système (*i.e.* l'amortissement est plus important pour les grandes amplitudes).

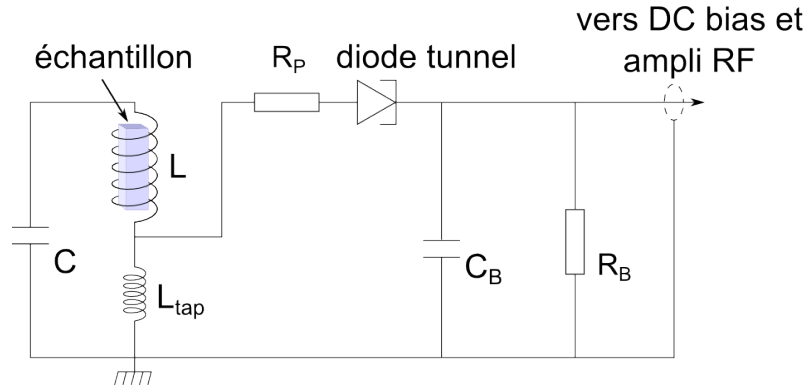


FIGURE 6.5 – Schéma de principe de l'auto-oscillateur LC utilisé pour mesurer la longueur de pénétration.

Le schéma du circuit utilisé est représenté Fig. 6.5. La partie droite contient l'amplificateur. L'entretien des oscillations est assuré par une diode tunnel polarisée dans sa zone de résistance négative (la caractéristique d'une telle diode est présentée Fig. 6.6). La résistance  $R_B$  permet la polarisation correcte de la diode tunnel. Au contraire, la capacité  $C_B$  permet de réduire l'amortissement des oscillations hautes fréquences, en court-circuitant  $R_B$ .

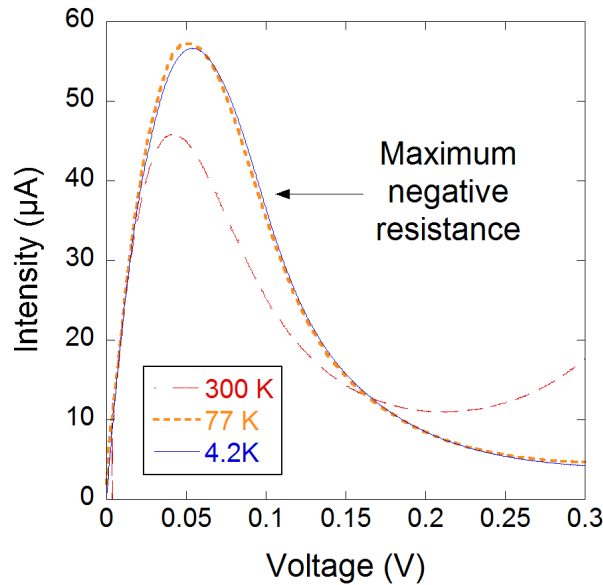


FIGURE 6.6 – Caractéristique courant-tension d'une diode tunnel, similaire à celle du circuit résonant, pour différentes températures. La zone de résistance différentielle négative est située autour de 0.1 V.

La partie LC à gauche constitue la partie filtre en elle-même. L'échantillon est placé dans la bobine L de ce filtre. Un système de poulies et de ressorts permet de l'insérer ou de le retirer à froid, au sein même du cryostat. La bobine  $L_{tap}$  est réglée pour que le circuit soit juste au-dessus du seuil des oscillations (« stabilité marginale »). Enfin la résistance  $R_P$  est nécessaire pour éviter la formation d'oscillations spontanées entre la bobine  $L_{tap}$  et la capacité parasite de la diode tunnel. L'ensemble des valeurs choisies pour les différents composants conduit à une fréquence de résonance du circuit d'environ 14 MHz.

Pour plus de détails, je renvoie le lecteur aux travaux de C.T. Van Degrift [24, 25] et à la thèse de P. Diener [27].

### Électronique haute température : mesure de fréquence

La partie à basse température du dispositif expérimental est constituée de l'oscillateur à diode tunnel, qui convertit les variations de longueur de pénétration en un décalage de la fréquence de résonance du circuit.

Dans la partie du circuit à température ambiante, une source de courant permet de polariser la diode tunnel avec une tension continue  $V_{DC}$ . La tension  $V_{DC}$  est amenée par un câble coaxial au circuit oscillant. Par ce même câble coaxial, une petite partie du signal de l'oscillateur,  $V_{AC}$ , est aussi récupérée. Une chaîne d'instrumentation convertit ensuite le signal  $V_{AC}$  ( $\approx 14$  MHz), en un signal basse fréquence (1 – 100 KHz) correspondant aux variations de fréquence de l'oscillateur. Celles-ci peuvent ainsi être mesurées par un compteur avec une précision de  $10^{-9}$ .

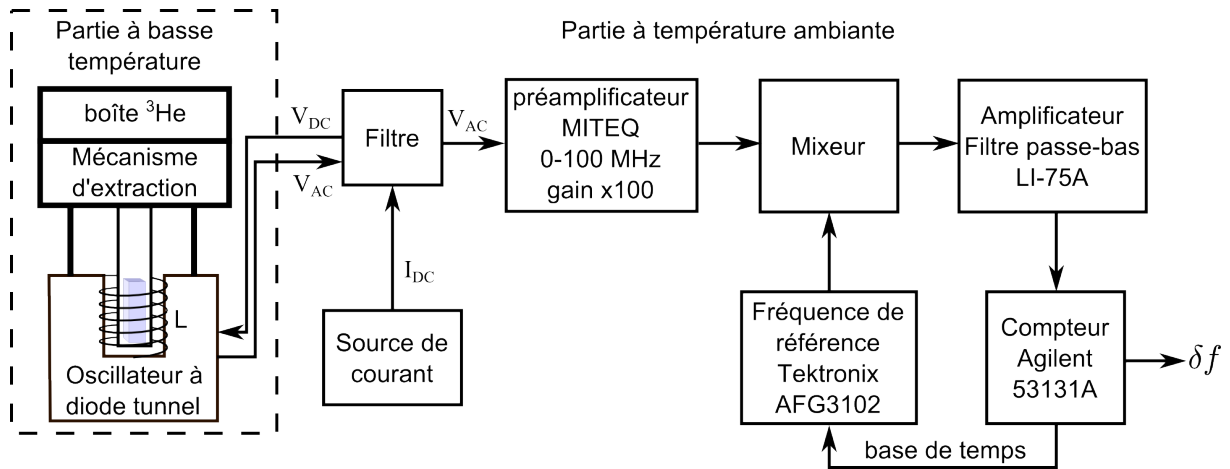


FIGURE 6.7 – Chaîne d'instrumentation pour mesurer les variations  $\delta f$  de la fréquence de l'oscillateur à diode tunnel.

Plus précisément, la chaîne de mesure est constituée des éléments suivants :

1. un filtre passe-bas, laisse passer  $V_{DC}$  mais récupère seulement la petite partie  $V_{AC}$  du signal de l'oscillateur à haute fréquence (afin de ne pas introduire d'amortissement dans l'oscillateur)
2. le signal HF est amplifié par un préamplificateur MITEQ, bande passante 0–100 MHz, gain  $\times 100$
3. le signal est ensuite mixé (multiplié) avec une fréquence de référence produit par un générateur Tektronix AFG3102. Le signal mixé contient alors une enveloppe de fréquence  $f_{HF} - f_{réf}$ , *i.e.* la différence entre la fréquence du signal HF et celle du générateur<sup>5</sup>.
4. cette composante basse fréquence est isolée par un filtre passe-bas puis amplifiée par un NF electronic instruments LI-75A
5. la fréquence de cette composante basse fréquence est finalement mesurée par un compteur Agilent 53131A option 10.

Le compteur et le générateur sont synchronisés sur la même base de temps. Cette base de temps est un oscillateur à quartz à ultra haute stabilité, dans une enceinte à température régulée. La dérive mensuelle annoncée est de  $\Delta f/f_0 = 1.5 \times 10^{-8}$ .

### Régulation thermique de l'oscillateur

Les variations de fréquence dues aux dépendances thermiques des composants sont d'environ 100 Hz/K, tandis que les variations de longueur de pénétration conduisent à des décalages d'environ 10 mHz/Å.

5. La trigonométrie montre que le produit de deux sinusoïdes peut aussi être décrit comme une somme de deux sinusoïdes. La première sinusoïde (« la porteuse ») oscille à haute fréquence à la somme des fréquences. La seconde sinusoïde (« l'enveloppe ») oscille à basse fréquence à la différence des fréquences.



Pour atteindre une sensibilité d' $1 \text{ \AA}$ , il est donc nécessaire de réduire la contribution des gradients et du bruit thermique en dessous de  $10 \text{ mHz}$ . C'est pourquoi la température du circuit doit être régulée à au moins  $10^{-4} \text{ K}$  près.

Pour cela on découple la température du boîtier électronique de celle de l'échantillon. Ainsi, on peut conserver une température de l'électronique de  $3 \text{ K}$  à  $10^{-4} \text{ K}$  près (voire  $10^{-5} \text{ K}$ ) tout en faisant varier la température de l'échantillon entre  $400 \text{ mK}$  et  $10 \text{ K}$ . Pour travailler au delà de  $10 \text{ K}$  il faut choisir une température plus élevée pour l'électronique. Le schéma de la Fig. 6.8 résume la conception de la partie basse température du dispositif expérimental (une photographie en est présentée Fig. 6.9).

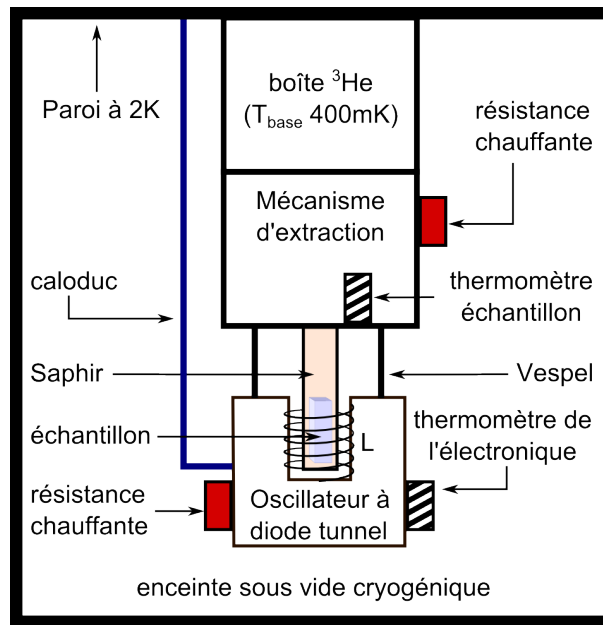


FIGURE 6.8 – Schéma du dispositif de mesure de longueur de pénétration magnétique.

Les points essentiels de la conception sont les suivants

1. le circuit électronique est dans un boîtier blindé, à froid, situé au plus près de l'échantillon. Le blindage du boîtier permet de se protéger du bruit radio-fréquence.
2. le circuit est suspendu par des tiges de Vespel (un polymère peu conducteur thermiquement et électriquement) sous le porte-échantillon, ce qui permet de le découpler thermiquement du porte échantillon.
3. l'enceinte de travail est initialement sous vide pour tester l'étanchéité et éviter la formation de glace sur le dispositif lors du refroidissement. Elle est constituée d'un calorimètre à joint indium, dans lequel on réalise un vide secondaire ( $10^{-6} \text{ mBar}$ ) à température ambiante, ce qui conduira à un vide encore plus poussé à basse température, par pompage cryogénique.
4. la géométrie de la régulation en température de l'électronique minimise les gradients thermiques dans le boîtier électronique. Le point froid (un calorimètre relié au couvercle de l'enceinte) et le point chaud (une résistance chauffante) sont sur le même côté du boîtier. Ainsi le gradient thermique entre le point froid et le point chaud ne s'étend pas dans le boîtier. Ceci explique aussi que le thermomètre est placé sur le côté opposé. Le boîtier lui-même est en cuivre massif, d'excellente conduction thermique.
5. l'échantillon est suspendu par une tige à l'intérieur de la bobine, en prenant garde de ne pas en toucher les bords. La tige est en saphir monocristallin, afin d'assurer un bon contact thermique. Elle ne peut pas être métallique, car l'effet de peau perturberait le champ magnétique du solénoïde. Cette tige est collée à la stykast noire sur le mécanisme d'extraction, lui-même vissé sur la boîte  $^3\text{He}$ . Une résistance, placée sur le mécanisme, permet de chauffer l'échantillon tout en limitant les gradients thermiques.

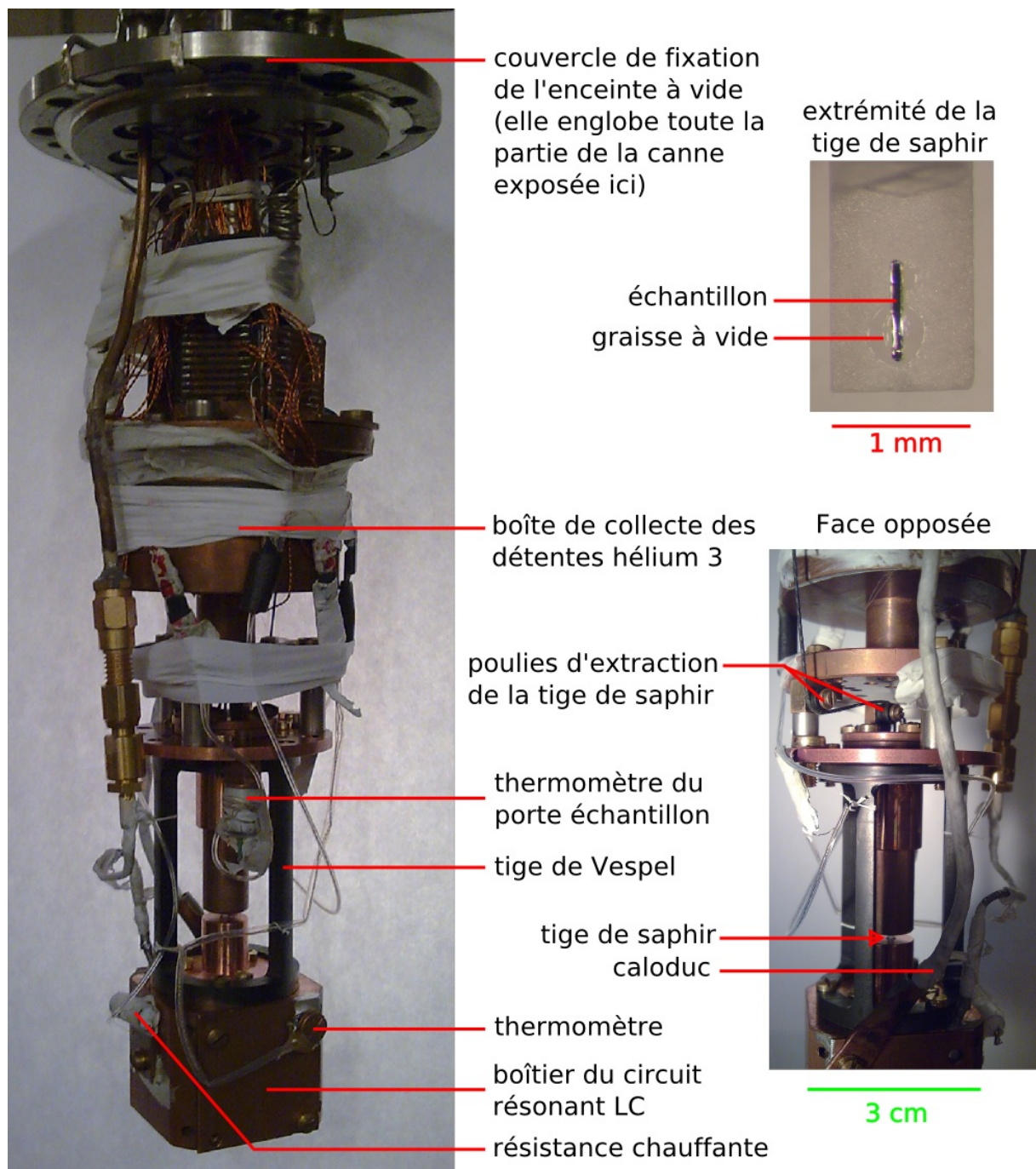


FIGURE 6.9 – Mesure de la longueur de pénétration magnétique : partie à basse température du dispositif expérimental.

### 6.2.3 Analyse des résultats

#### Contribution des impuretés paramagnétiques de l'échantillon

Une impureté paramagnétique a tendance à s'aligner avec le champ magnétique extérieur appliqué. Cet alignement conduit à une augmentation du champ magnétique local. Ce phénomène peut aussi se produire dans un supraconducteur si des impuretés paramagnétiques sont présentes dans le volume où pénètre le champ magnétique. La réponse diamagnétique de l'échantillon est alors plus faible que prévue, et l'application des formules déterminées précédemment conduit à surestimer la longueur de pénétration magnétique. Cet effet a été proposé pour la première fois par Cooper [22], il montre que la présence d'ions  $\text{Nd}^{3+}$  dans  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$  (NCCO) produit une correction non négligeable à basse température. Ceci lui permet de retrouver une dépendance de la longueur de pénétration linéaire en température, et ainsi de mettre en évidence la présence de nœuds dans le gap supraconducteur.

Il est donc important de tenir compte de la susceptibilité paramagnétique non nulle du matériau. Les équations de Maxwell montrent que l'on peut définir une longueur de pénétration magnétique effective

$$\lambda_{eff} = \lambda \times \sqrt{1 + \chi_{imp}} \quad (6.34)$$

où  $\chi_{imp}$  est la susceptibilité magnétique du matériau due aux impuretés et/ou aux éléments qui le constituent eux-mêmes. Typiquement,  $\chi_{imp}$  est de l'ordre de  $\frac{1-10}{T-\Theta}$  (SI) (Curie-Weiss) pour des impuretés paramagnétiques ( $\Theta = 0$  K) ou ferromagnétiques ( $\Theta > 0$  K). La correction est parfois si importante qu'elle produit en apparence une augmentation de la longueur de pénétration magnétique lorsque la température diminue [96]. En pratique, pour obtenir la susceptibilité paramagnétique des impuretés, les auteurs mesurent la dépendance en température de l'aimantation du matériau dans l'état normal.

#### Contribution paramagnétique du porte-échantillon

Je montre dans l'annexe 9.1.2, que la contribution du porte-échantillon à l'inductance est

$$L_{P-E} = \mu_0(1 + \chi_m)n^2 \times V_{P-E} + \epsilon_0(1 + \chi_e)(\mu_0 n \omega)^2 \times \pi h \frac{R^4}{8} \quad (6.35)$$

où le porte-échantillon est assimilé à un cylindre de rayon  $R = 0.5$  mm, de hauteur  $h$  et de susceptibilité magnétique  $\chi_m$  et diélectrique <sup>6</sup>  $\chi_e$ . La pulsation du circuit est  $\omega$ , et le nombre de spires par mètre de la bobine est  $n$ . La comparaison des corrections magnétiques et diélectriques donne

$$\frac{\text{diélectrique}}{\text{diamagnétisme}} = \frac{\epsilon_0(1 + \chi_e)\mu_0\omega^2 R^2}{8\chi_m} \approx 2 \times 10^{-3} \quad (6.36)$$

où  $1 + \chi_e \approx 10$  (cf. [145, 146, 163]) et  $\chi_m = -1.2 \times 10^{-5}$  (cf. [145, 151]). Ces valeurs ont été mesurées à température ambiante, mais le diamagnétisme est normalement indépendant de la température, et  $\chi_e$  semble saturer à basse température (cf. Fig. 9.1).

Il semble que le diamagnétisme devrait dominer les effets de polarisation de trois ordres de grandeur à 14 MHz. Ce ne serait plus valable au delà de 100 MHz à cause de la dépendance quadratique en fréquence. En négligeant le terme diélectrique, cette formule est similaire à celle du vide,  $\mu_0$  a simplement été remplacé par  $\mu$ . Comme  $\chi_m$  est négatif, le porte-échantillon contribue à réduire l'inductance, donc à augmenter la fréquence de résonance.

Quantitativement, lors de l'extraction du porte-échantillon nu, et en supposant qu'il occupe une fraction  $\alpha$  du volume interne de la bobine ( $\alpha = \frac{V_{P-E}}{V_{bob}}$ ), la variation d'inductance s'écrit

$$\delta L = (\mu_0 n^2 - \alpha \times \mu n^2 - (1 - \alpha) \mu_0 n^2) \times V_{bob} = -\mu_0 \chi_m n^2 V_{P-E} \quad (6.37)$$

Ceci correspond à une variation de fréquence

$$\delta f = -\frac{1}{2} f_0 \frac{\delta L}{L} = \frac{1}{2} f_0 \frac{V_{P-E} \mu_0 \chi_m n^2}{V_{bob} \times \mu_0 n^2} = \frac{1}{2} f_0 \alpha \chi_m \approx -82 \text{ Hz} \quad (6.38)$$

ainsi, enlever le porte-échantillon, devrait conduire à une diminution de la fréquence d'une centaine de hertz au maximum.

6. Pour rappel :  $\epsilon = \epsilon_0(1 + \chi_e)$  est la permittivité diélectrique du matériau.  $\epsilon_r = (1 + \chi_e)$  est la permittivité diélectrique relative ou constante diélectrique.

Expérimentalement, on observe au contraire une augmentation de quelques centaines de hertz qui varie d'un porte-échantillon à l'autre (120 Hz dans les dernières mesures). Nous pouvons donc conclure que

- le diamagnétisme du porte-échantillon ne peut expliquer le phénomène.
- le phénomène pourrait être expliqué par un effet diélectrique si la valeur de  $\chi_e$  augmentait de trois ordres de grandeur à basse température. Ceci semble improbable, car généralement le réseau atomique se durcit quand la température diminue. Or, contrairement au paramagnétisme, la polarisation est liée à l'amplitude du déplacement des ions. On s'attend donc à une susceptibilité diélectrique plus faible à basse température.

Il semble alors que seul des impuretés paramagnétiques ou ferromagnétiques puissent expliquer ce phénomène. Qualitativement, la dépendance en température du porte-échantillon suit effectivement une loi de type Curie. Dans des mesures récentes entre 0.5 et 5 K, on observe une loi de Curie

$$\delta f[\text{Hz}] = \frac{0.17}{T[\text{K}]} \quad (6.39)$$

Pour un facteur de remplissage égal à 1, si la susceptibilité suit une loi de Curie pour un spin 1/2, la fréquence varie de

$$\delta f = -\frac{1}{2}f_0 \frac{\delta L}{L} = -\frac{1}{2}f_0 \frac{\delta \chi_m}{1 + \chi_m} = -\frac{1}{2}f_0 \delta \chi_m = -\frac{1}{2}f_0 \frac{N\mu_B^2}{k_B T} \quad (6.40)$$

où la référence est  $\delta f = 0$  à haute température. Cela semblerait indiquer un taux d'impuretés de 6 ppm, si elles avaient un spin 1/2, en accord avec des taux d'impuretés ferromagnétiques typiques [151].

Cependant cette loi de Curie pose un problème quantitatif : le décalage en fréquence, dû au porte-échantillon, varie seulement de 300 mHz entre 5 K et 0.5 K. Or, si la contribution du porte-échantillon est de 120 Hz à 0.5 K, on s'attend normalement à ce que la contribution à 5 K soit de 12 Hz, donc à une variation d'une centaine de hertz.

Autrement dit, la réponse paramagnétique du porte-échantillon est constituée d'une contribution constante de 120 Hz, à laquelle s'ajoute une faible variation de 300 mHz entre 5 K et 0.5 K.

Actuellement notre hypothèse est que ceci pourrait être dû à la présence simultanée d'impuretés ferromagnétiques saturées, produisant la contribution constante<sup>7</sup> de 120 Hz, et d'impuretés paramagnétiques, produisant la faible dépendance en température.

Avant chaque série de mesure, le porte-échantillon est nettoyé à l'eau régale<sup>8</sup>, afin de dissoudre toute impureté métallique qui se serait déposée en surface. Les impuretés para/ferromagnétiques, qui semblent présentes, seraient donc sans doute piégées dans le volume du porte-échantillon.

## Lien entre la fréquence et la longueur de pénétration magnétique

L'ensemble des modèles présentés dans le chapitre précédent, aboutit à une formule générique de la susceptibilité magnétique

$$\langle \chi_{\text{eff}} \rangle = \frac{-1}{(1-N)} \left[ 1 - \frac{\lambda}{R} \tanh\left(\frac{R}{\lambda}\right) \right] \quad (6.41)$$

Cette formule se simplifie encore pour  $T \ll T_c$ . On a alors  $\tanh\left(\frac{R}{\lambda}\right) \approx 1$  car  $\lambda \ll R$ . Lorsqu'on introduit l'échantillon supraconducteur dans l'oscillateur à diode tunnel, la variation de fréquence peut alors s'écrire

$$f(T) - f_0 = \frac{V_{\text{expulsé}}}{2V_{\text{bob}}} f_0 \frac{1}{(1-N)} \left[ 1 - \frac{\lambda(T)}{R} \right] \quad (6.42)$$

On peut envisager de calculer le préfacteur  $\frac{V_{\text{expulsé}}}{2V_{\text{bob}}} f_0 \frac{1}{(1-N)}$ , mais c'est imprécis, surtout pour le facteur démagnétisant effectif  $N$ . Une meilleure façon de déterminer ce préfacteur, est d'extraire l'échantillon de la bobine à la température la plus basse  $T_{\text{min}}$ . On peut alors assimiler le préfacteur à la variation de fréquence lors de l'extraction

$$f(T_{\text{min}}) - f_0 = \frac{V_{\text{expulsé}}}{2V_{\text{bob}}} f_0 \frac{1}{(1-N)} \left[ 1 - \frac{\lambda(T_{\text{min}})}{R} \right] \approx \frac{V_{\text{expulsé}}}{2V_{\text{bob}}} f_0 \frac{1}{(1-N)} \quad (6.43)$$

7. La susceptibilité magnétique d'un ferromagnétique saturé est en théorie nulle en l'absence d'effet démagnétisant. En revanche,  $\chi_m$  est de l'ordre de  $1/N$  pour un facteur démagnétisant  $N$ , par exemple,  $\chi_m \approx 3$  pour des inclusions sphériques. Pour expliquer le phénomène, il faudrait alors que le volume cumulé de ces inclusions sphériques occupe une fraction  $\alpha = \frac{2\delta f}{f_0 \chi_m} \approx 10^{-5}$  du volume de la bobine, soit une sphère unique de  $10 \mu\text{m}$  de rayon.

8. mélange d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  et chlorhydrique  $\text{HCl}$  en proportions respectives 1 :2



En faisant cela on néglige seulement le terme en  $\frac{\lambda(T_{\min})}{R}$ , qui est généralement de l'ordre de 0.4% ( $\lambda \approx 100$  nm et  $R \approx 100$   $\mu$ m). À cette petite approximation près, la variation de fréquence entre la température la plus basse  $T_{\min}$  et une certaine température  $T$  s'écrit alors

$$f(T) - f(T_{\min}) = \Delta f_0 \left[ \frac{\lambda(T_{\min}) - \lambda(T)}{R} \right] \quad (6.44)$$

où on a noté  $\Delta f_0 = f(T_{\min}) - f_0$ . Pour terminer, la température la plus basse est choisie comme référence. En posant  $\delta\lambda(T) = \lambda(T) - \lambda(T_{\min})$  et  $\delta f(T) = f(T) - f(T_{\min})$ , les variations de longueur de pénétration magnétique s'expriment alors simplement par

$$\delta\lambda(T) = -R \frac{\delta f(T)}{\Delta f_0} \quad (6.45)$$

### Application

La géométrie la plus courante, pour les échantillons que j'ai étudiés, est présentée Fig. 6.10. Les dimensions sont exagérées par soucis de clarté : la bobine fait 8 mm de long et 1 mm de diamètre,  $h$  est typiquement de l'ordre de 2 mm,  $e$  et  $l$  de l'ordre de 0.03 à 0.3 mm, tandis qu'à basse température  $\lambda$  est typiquement de l'ordre de 100 nm. Ainsi,

1. la géométrie est telle qu'on peut négliger les effets démagnétisants
2. à basse température la longueur de pénétration magnétique est négligeable devant les dimensions de l'échantillon

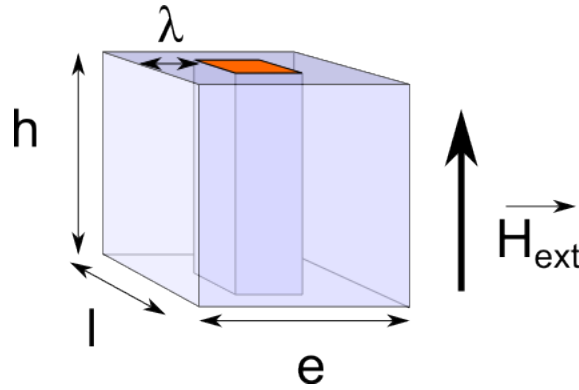


FIGURE 6.10 – Mesure de longueur de pénétration magnétique. Géométrie de l'échantillon dans la bobine du circuit LC. Le champ magnétique pénètre dans l'échantillon, sur une distance caractéristique  $\lambda$ .

Dans ces conditions, on peut raisonnablement utiliser les formules obtenues pour un barreau infiniment long de section rectangulaire, cf. Éq. 6.25. Pour une longueur de pénétration isotrope  $\lambda$ , on a donc

$$\chi_m = -1 + \frac{2\lambda}{e} + \frac{2\lambda}{l} \quad (6.46)$$

$$R = \frac{el}{2(e+l)} \quad (6.47)$$

$$\delta\lambda(T) = -\frac{\delta f(T)}{\Delta f_0} \frac{el}{2(e+l)} \quad (6.48)$$

L'incertitude sur la valeur absolue de  $\delta\lambda(T)$  est dominée par les incertitudes sur les dimensions géométriques de l'échantillon, qui sont d'environ 10-20%. En effet, il est délicat de mesurer les dimensions de l'échantillon à mieux que 10%, d'autant plus que la section n'est ni parfaitement rectangulaire ni parfaitement lisse sur toute la longueur de l'échantillon (voir section 7.3).

En revanche, cette technique est extrêmement sensible. En prenant les dimensions usuelles :  $h = 1$  mm,  $e = l = 0.1$  mm, la sensibilité du dispositif est de 80 Å/Hz. Donc, pour une précision sur  $\delta f$  de l'ordre de 10 mHz, la sensibilité sur la longueur de pénétration magnétique est de l'ordre de 1 Å.

## Conclusion

Ceci conclut la description de l'oscillateur à diode tunnel. Son point fort est son extrême sensibilité, qui permet de mesurer les variations relatives de la longueur de pénétration magnétique avec une précision de  $1 \text{ \AA}$ . La mesure d'une dépendance en température complète, de  $0.5$  à  $10 \text{ K}$  avec une résolution de  $10 \text{ mK}$ , ne prend que 2 ou 3 jours. Les variations à basse température (en dessous de  $T_{SC}/3$ ) indiquent la présence de nœuds ou renseignent sur la plus petite échelle d'énergie du gap supraconducteur. Cependant la valeur absolue de la longueur de pénétration magnétique est inaccessible par cette technique. Celle-ci est nécessaire pour pouvoir exploiter les données sur toute la gamme de température. Pour l'obtenir, nous mesurons le premier champ critique à l'aide de micro-sondes Hall.

## 6.3 Micro-sondes Hall

### 6.3.1 Mesures du premier champ critique

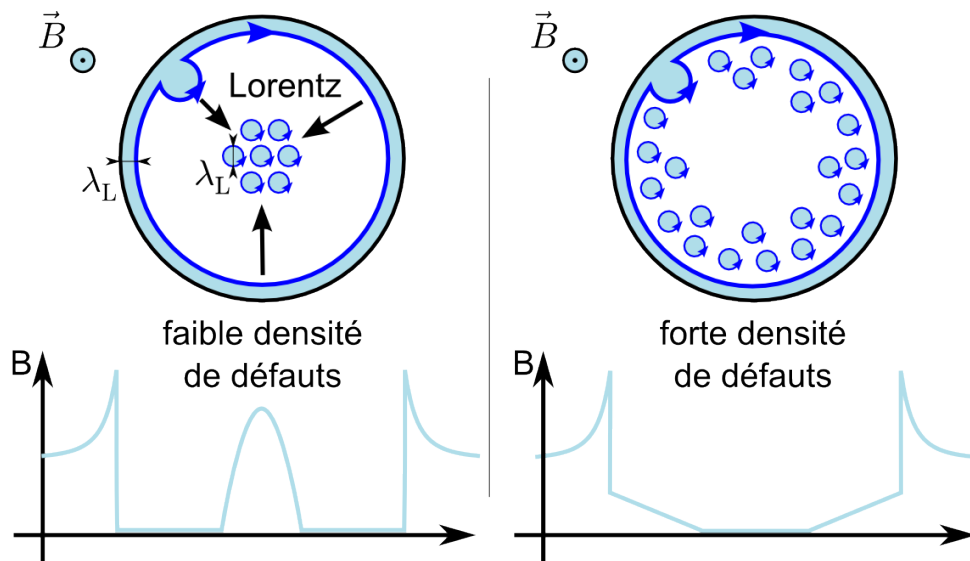


FIGURE 6.11 – (En haut) Vue en coupe de la répartition des vortex dans un supraconducteur : limites faibles et fortes de l'ancrage des vortex. (En bas) Profils de champ magnétique correspondants.

Au chapitre précédent, nous avons vu que des vortex pénètrent dans un supraconducteur de type II, lorsque l'excitation magnétique  $H$  dépasse le premier champ critique  $H_{c1}$ . Que deviennent ces vortex à l'intérieur du supraconducteur ?

### Piégeage des vortex

La force de Lorentz, induite par le supercourant d'écrantage en surface d'un supraconducteur, a tendance à repousser les vortex loin des bords. A contrario, les défauts de l'échantillon ont tendance à piéger les vortex (pinning). Supposons qu'au niveau du défaut, le gain d'énergie libre de la phase supraconductrice est moins favorable que celui de la phase normale. Alors, si un vortex passait par ce défaut, cela permettrait effectivement d'économiser le surcoût de son cœur normal de taille  $\xi$ .

L'équilibre entre le piégeage et la force de Lorentz définit le courant critique du supraconducteur, c'est-à-dire la densité de courant  $J_c$  en dessous de laquelle les vortex ne se déplacent pas, et où il n'y a donc pas de dissipation.

Pour caractériser ce mécanisme microscopique, on utilise le terme *piégeage fort* lorsqu'il s'agit d'un gros défaut capable de piéger le vortex à lui seul. Au contraire, on utilise le terme *piégeage faible* lorsqu'il s'agit de petits défauts de taille environ  $\xi$ , et que le vortex n'est piégé que par un grand nombre de ces petits défauts. Les matériaux réels sont presque toujours en piégeage faible mais avec une densité de défauts forte (strong collective pinning) ou faible (weak collective pinning). Examinons ces deux cas limites :

- Dans la limite d'une faible densité de défauts, les vortex sont libres de se déplacer. Après leur nucléation sous la surface du supraconducteur, la force de Lorentz les repousse loin des bords, ils viennent donc se placer au centre de l'échantillon.
- Dans la limite d'une forte densité de défauts, un supraconducteur de type II se comporte de façon analogue à un conducteur parfait : s'il est refroidi sous champ, il piège et conserve le champ initialement présent. S'il est refroidi en l'absence de champ magnétique (en anglais, zero field cooled, ZFC) les vortex sont repoussés par les bords mais restent piégés en surface. Ils ne peuvent pénétrer plus profondément, sauf si l'excitation magnétique est telle que le supercourant d'écrantage atteint la valeur du courant critique. Dans ce dernier cas la densité de vortex est répartie selon un profil caractéristique en chevrons, ou *profil de Bean* : elle est maximale au bord, minimale au centre, et la pente entre les deux est fixée par la valeur du courant critique.

$$\frac{\partial B}{\partial x} = \mu_0 J_c \quad (6.49)$$

### Champ de première pénétration $H_p$

Sur les bords de l'échantillon, l'excitation magnétique  $H$  est plus grande que l'excitation magnétique imposée  $H_0$ , à cause du, bien mal-nommé, *champ démagnétisant*  $H_d$ . Expérimentalement, la pénétration des vortex dans l'échantillon a donc lieu pour une valeur de l'excitation imposée inférieure au premier champ critique : cette valeur est ce qu'on appelle le *champ de première pénétration*  $H_p$ .

Pour un échantillon ellipsoïdal, l'excitation magnétique totale  $H = H_0 + H_d$  atteint simultanément  $H_{c1}$  en tout point de la surface.  $H_p$  est donc définie de façon univoque par l'équation

$$H_{c1} = H_p + H_d \quad (6.50)$$

En revanche, pour un échantillon de forme quelconque, l'excitation magnétique totale  $H = H_0 + H_d$  n'est pas uniforme en tout point de la surface. Nous définissons donc  $H_p$ , de façon plus générale, comme l'excitation magnétique imposée  $H_0$  telle que l'excitation magnétique totale  $H = H_0 + H_d$  soit égale à  $H_{c1}$  à l'équateur sur le bord de l'échantillon, en considérant que l'axe des pôles de l'échantillon est parallèle à  $H_0$ .

Dans les échantillons de sections rectangulaires, en tenant aussi compte des barrières géométriques, la relation entre  $H_p$  et  $H_{c1}$  peut être calculée [9, 70, 142]

$$H_{c1} \approx \frac{H_p}{\tanh\left(\sqrt{\frac{\alpha d}{2w}}\right)} \quad (6.51)$$

où  $d$  est l'épaisseur,  $2w$  un diamètre effectif, et où  $\alpha$  varie de 0.36 pour une bande, à 0.67 pour un disque.

Le champ de première pénétration est schématisé sur la Fig. 6.12. Cette figure représente l'aimantation moyenne d'un supraconducteur de type II avec une forte densité de défauts, refroidi en champ nul, en fonction de l'excitation magnétique imposée. Le diamagnétisme est parfait jusqu'à  $H = H_p$ , au-delà, les vortex commencent à pénétrer ce qui produit un comportement hystérétique à cause du piégeage. Pour de plus grandes valeurs de l'excitation magnétique, l'aimantation diminue. Enfin pour  $H = H_{c2}$  l'aimantation est nulle et l'état supraconducteur disparaît.

L'apparition d'une hystérèse est caractéristique de  $H_p$ , c'est le phénomène que nous tentons de détecter pour mesurer  $H = H_p$ .

### 6.3.2 Dispositif expérimental

Nous utilisons des micro-sondes Hall qui permettent de mesurer la valeur moyenne locale du champ magnétique, à l'échelle de la taille de la sonde. Elles sont constituées d'une hétérostructure AsGa/AsGaAl, formant un gaz d'électron 2D en forme une croix de Hall (Fig. 6.13). Ces sondes sont fabriquées par Vincent Mosser, de l'ITRON à Montrouge, et Martin Konczykowski, du Laboratoire des Solides Irradiés à Palaiseau.

La tension de Hall est proportionnelle au champ magnétique moyen sur la partie active de la sonde, au centre de la croix

$$V_H = k \langle B \rangle I \quad (6.52)$$

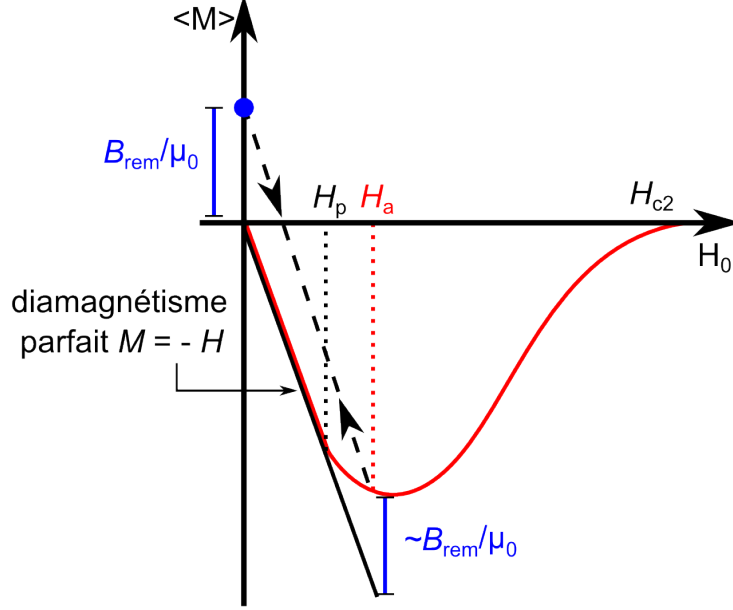


FIGURE 6.12 – (Courbe rouge) Aimantation moyenne en fonction de l’excitation magnétique imposée, pour un supraconducteur de type II, en piégeage faible avec une forte densité de défauts et refroidi en champ nul (ZFC).

(Doubles flèches sur pointillés et point bleu) Si  $H_0$  est ramenée à zéro juste après avoir dépassé  $H_p$ , le champ magnétique rémanent  $B_{rem}(H_a)$  est quasiment égal à  $\mu_0(\langle M \rangle + H_0)$  pour  $H_0 = H_a$ , à cause du piégeage.

où

$$\langle B \rangle = \frac{\iint B \cdot d\vec{S}}{S} = \frac{\phi}{S} \quad (6.53)$$

ainsi

$$\frac{V_H}{I} = k \frac{\phi}{S} \quad (6.54)$$

Pour mesurer la résistance de Hall  $\frac{V_H}{I}$  on utilise un pont LR-700 de marque Linear Research. La résistance de Hall est de l’ordre de quelques milliohm, tandis que la résistance longitudinale est d’environ 1 k $\Omega$  pour une sonde unique et 10 k $\Omega$  pour un réseau. Cette résistance longitudinale agit comme une résistance de contact. Or, le pont tolère des résistances de contact plus grandes d’un ordre de grandeur que le calibre de résistance choisi. C’est pourquoi, le pont est utilisé sur le calibre 200  $\Omega$  pour une sonde unique, et 2 k $\Omega$  pour un réseau.

La gamme de tension est réglée sur le calibre 20 mV pour le calibre 2 k $\Omega$  et sur le calibre 2 mV pour le calibre 200  $\Omega$ . Dans les deux cas cela correspond à un courant imposé de 10  $\mu$ A. Dans ces conditions la précision du pont est de 10 m $\Omega$  sur le calibre 2 k $\Omega$  et 1 m $\Omega$  sur le calibre 200  $\Omega$ .

Avec une précision de 1 m $\Omega$ , la précision en champ magnétique est de l’ordre de 1  $\mu$ T. Cette haute précision est due à la constante de Hall élevée  $k = \frac{1}{n_e} \approx 700 \Omega/\text{T}$ , qui provient de la très faible épaisseur ainsi que de la faible densité de porteurs du gaz d’électrons 2D  $n \approx 10^{16} \text{ m}^{-2}$ .

Par ailleurs, la précision en flux magnétique est renforcée grâce à la petite surface active des sondes. La taille des différents modèles de sondes varie de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres : j’ai utilisé un réseau de 11 sondes espacées de 20  $\mu\text{m}$  (Fig. 6.14), avec une surface active sur chaque sonde de  $S = 8 \times 8 \mu\text{m}^2$ , et j’ai aussi utilisé une sonde unique de surface active  $S = 16 \times 16 \mu\text{m}^2$ . Pour une précision de 1 m $\Omega$  et une sonde de surface  $S = 8 \times 8 \mu\text{m}^2$ , la précision en flux magnétique est de l’ordre de  $10^{-16} \text{ Wb}$ .

On constate que cette précision est meilleure qu’un quantum de flux magnétique  $\phi_0 \approx 2.10^{-15} \text{ Wb}$ . Cependant, nous affirmons explicitement que ce système ne prétend pas mesurer des vortex uniques. La comparaison au flux magnétique d’un vortex  $\phi_0$  est cependant utile pour donner un ordre de grandeur de la très grande sensibilité du dispositif. L’équivalent du flux magnétique d’un  $\phi_0$ , réparti uniformément

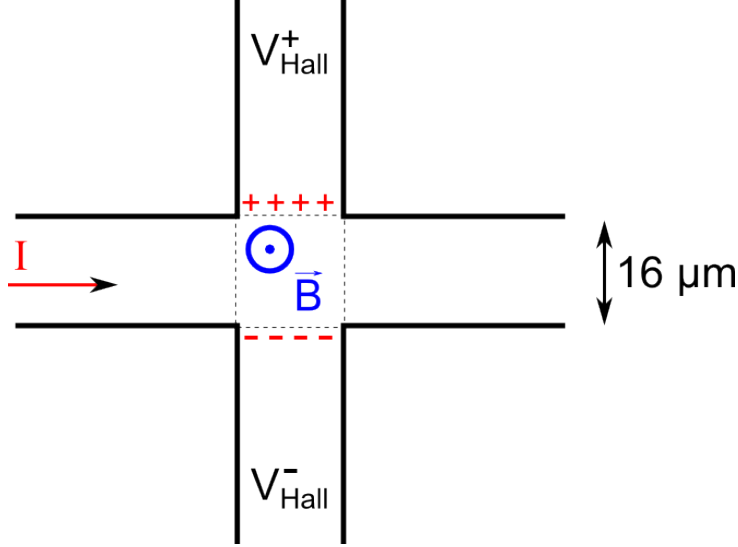


FIGURE 6.13 – Schéma d'une micro-sonde Hall insolée dans un gaz d'électrons 2D.

Sonde	R	Courant	Tension	Calibre	Précision	$R_H(1 \text{ vortex})$
unique	1 k $\Omega$	10 $\mu$ A	20 mV	200 $\Omega$	1 m $\Omega$	5 m $\Omega$
réseau	10 k $\Omega$	10 $\mu$ A	20 mV	2 k $\Omega$	10 m $\Omega$	20 m $\Omega$

TABLE 6.1 – Configuration du pont LR-700 pour mesurer la résistance transverse des sondes Hall.  $R$  correspond à la résistance longitudinale.  $R_H(1 \text{ vortex})$  correspond à la résistance Hall équivalente au flux d'un vortex réparti uniformément sur la surface active de la sonde.

sur la surface active de la sonde, conduit en effet à une variation de résistance Hall tout à fait détectable

$$R_H(1 \text{ vortex}) = \frac{V_H}{I} = k \langle B \rangle = k \frac{\phi_0}{S} \quad (6.55)$$

soit 5 m $\Omega$  pour une sonde de  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$  et 20 m $\Omega$  pour une sonde de  $16 \times 16 \mu\text{m}^2$ . Cela correspond respectivement à cinq fois et à deux fois la précision expérimentale. La Tab. 6.1 résume ces différentes caractéristiques du dispositif expérimental.

### Bobine et champ rémanent

Afin d'éviter toute contribution magnétique due aux vortex piégés, l'échantillon est systématiquement refroidi en champ nul (ZFC). L'excitation magnétique est appliquée avec une bobine 4T NbTi horizontale. Le champ rémanent de cette bobine peut atteindre une dizaine de Gauss<sup>9</sup>, cela est suffisant pour que des vortex soit piégés dans l'échantillon lors du refroidissement. Aussi, avant chaque campagne de mesure de  $H_{c1}$ , le champ rémanent est supprimé en réchauffant la bobine au-dessus de sa température de transition supraconductrice.

En outre, à chaque mesure de  $H_{c1}$ , l'application d'un champ d'une centaine de Gauss est suffisante pour faire apparaître une aimantation rémanente de 2 ou 3 Gauss. Cette aimantation rémanente induit un comportement dissymétrique du supraconducteur, en fonction du signe de l'excitation magnétique, *i.e.* entre  $+H$  et  $-H$ . En raison du temps et du coût de refroidissement, il n'est pas possible de réchauffer la bobine à chaque fois. Avant chaque mesure de  $H_{c1}$ , j'ai donc systématiquement compensé le champ rémanent. Pour cela j'impose un faible courant dans la bobine, avec pour critère que le champ mesuré par les sondes de Hall, au niveau de l'échantillon, soit nul à 0.2 G près. Pour s'affranchir des problèmes d'offset sur la sonde Hall, on retient la demi-somme des mesures effectuées en permutant les contacts courants et tensions [149, 71]<sup>10</sup>. Cette permutation est effectuée en interne par le pont LR-700.

9. 1 G =  $10^{-4}$  T. Cette valeur est bien supérieure au champ magnétique terrestre, qui est de l'ordre de 0.4 G.

10. « spinning current » : ceci est normalement équivalent à inverser le champ magnétique d'après les relations de réciprocité.

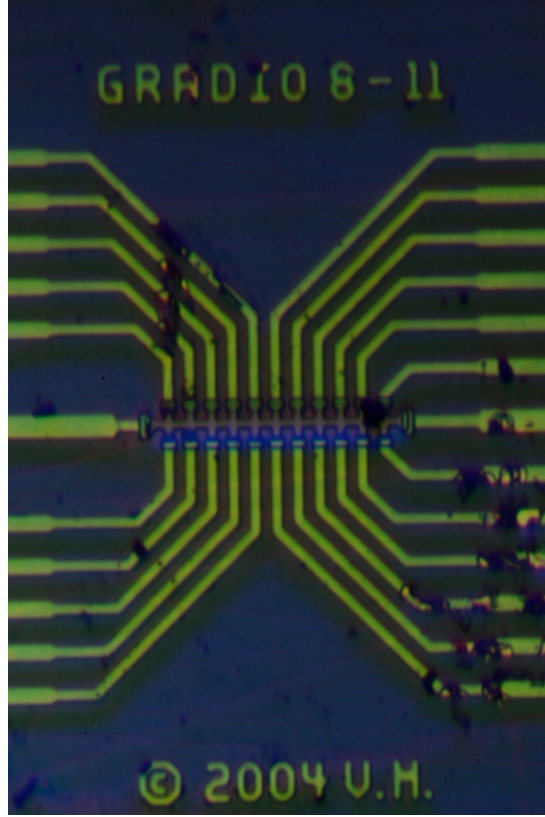


FIGURE 6.14 – Réseau de onze sondes Hall, sur gaz d'électron 2D en AsGa. Surface active d'une sonde :  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ . Distance entre deux sondes :  $20 \mu\text{m}$  de centre à centre.

En suivant cette procédure, les mesures présentent une meilleure reproductibilité et sont moins bruitées pour  $H < H_p$ .

### Cryogénie

J'ai utilisé deux dispositifs cryogéniques, pour le refroidissement du système de mesure complet : échantillon et sonde de Hall.

Le premier est un anticryostat : il s'agit d'une cloche adiabatique à double paroi de quartz. Elle permet d'effectuer des mesures jusqu'à  $4.2 \text{ K}$  lorsqu'elle est plongée dans un bain d'hélium 4. Il est possible de descendre jusqu'à environ  $1.5 \text{ K}$  en pompant sur le bain d'hélium 4. Un chauffage situé à la base de la cloche, permet de réguler sa température interne. Entre  $1.5$  et  $40 \text{ K}$ , la stabilité en température est d'environ  $50 \text{ mK}$ .

Le second dispositif est une canne à hélium 3 pompé, de température de base  $0.28 \text{ K}$ . Le système ne peut fonctionner en continu car le pompage est assuré par une pompe à charbon actif<sup>11</sup>. L'autonomie du système est d'environ 1 à 2 journée, pour des températures comprises entre  $0.28$  et  $10 \text{ K}$  (stabilité  $\sim 1 \text{ mK}$ ).

### 6.3.3 Détermination de $H_p$

Lorsqu'on applique sur un supraconducteur une excitation magnétique  $H_a$  supérieure à  $H_p$ , des vortex pénètrent dans l'échantillon. Lorsque l'excitation magnétique est ensuite ramenée à zéro, certains vortex vont rester piégés par les défauts. Il existe ainsi une aimantation rémanente. En revanche, si l'on applique

11. L'hélium 3 est stocké sous forme adsorbée dans une enceinte contenant du charbon actif. Au début du refroidissement, le charbon est réchauffé ce qui libère l'hélium 3. Un circuit d'hélium 4 pompé permet alors de liquéfier l'hélium 3, qui coule par gravité dans une deuxième enceinte. Lorsque le chauffage du charbon est arrêté, l'hélium 3 gazeux est réadsorbé dans l'enceinte supérieure.



une excitation magnétique  $H_a$  inférieure à  $H_p$  : l'échantillon reste dans l'état Meissner et ne présente pas d'aimantation rémanente lorsque l'excitation revient à zéro.

Cette différence de comportement permet de déterminer  $H_p$ . En effet, il est normalement très délicat de détecter directement la disparition de l'état Meissner sur une courbe d'aimantation : *i.e.* en mesurant le champ magnétique en surface de l'échantillon en fonction de l'excitation. En apparence, l'aimantation du matériau varie continûment autour de  $H_p$ , à cause de la pénétration progressive des vortex.  $H_p$  se traduit alors uniquement par un très léger écart au diamagnétisme parfait. C'est pourquoi nous mesurons plutôt l'apparition du comportement hystérétique au-dessus de  $H_p$  : c'est un signe plus robuste et plus facile à détecter.

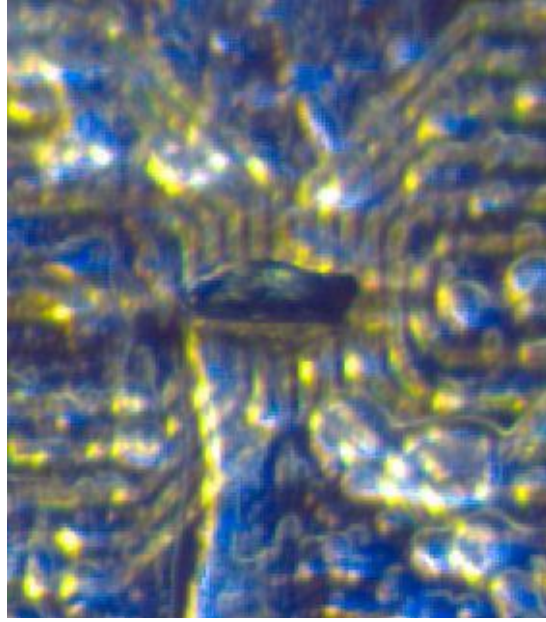


FIGURE 6.15 – « Disque » de  $2H-NbS_2$  (échantillon 13-C5), vu par la tranche, collé à la graisse à vide sur un réseau de sondes Hall. L'échantillon fait environ  $150\ \mu m$  de diamètre, les centres des sondes sont distants de  $20\ \mu m$ .

Concrètement, l'échantillon supraconducteur est collé avec de la graisse à vide sur une micro-sonde Hall (Fig. 6.15). Selon la force du piégeage (collectif) des vortex le placement de la sonde est différent.

1. Dans un échantillon où la densité de défauts est faible, la sonde Hall doit être placée au centre de l'échantillon. En effet, les vortex ont alors tendance à se placer au centre de l'échantillon.
2. Dans un échantillon où la densité de défauts est forte, la sonde Hall doit être placée au bord de l'échantillon. En effet, c'est à cet endroit que sont piégés les premiers vortex.
3. Il est possible de travailler avec un réseau de sondes, que l'on place de façon à obtenir le profil de champ magnétique dans l'échantillon. Si la densité de défauts est faible, on détectera les vortex sous le centre de l'échantillon. Tandis que si la densité de défauts est forte, on travaillera avec les sondes sous le bord de l'échantillon.

Grâce à la taille des micro-sondes Hall, le champ rémanent  $B_{rem}$  est mesuré localement, en surface de l'échantillon. Pour cela, nous faisons la différence entre les champs magnétiques mesurés à  $H = 0$ , avant et après avoir appliqué une excitation magnétique  $H_a$ . Nous avons ensuite trois critères pour déterminer  $H_p$ .

1. Le premier critère est de pointer le début de l'augmentation franche de  $B_{rem}(H_a)$ .
2. Le second critère est que la sonde Hall mesure l'équivalent du flux magnétique  $\phi_0$  d'un vortex. Le tableau ci-dessous rappelle la résistance Hall correspondante, en fonction de la taille de la sonde. Notez que, généralement, on convertit la résistance Hall en champ magnétique (sensibilité :  $700\ \Omega/T$ ) ou en racine carrée du champ magnétique, donc le tableau indique aussi les valeurs correspondantes.

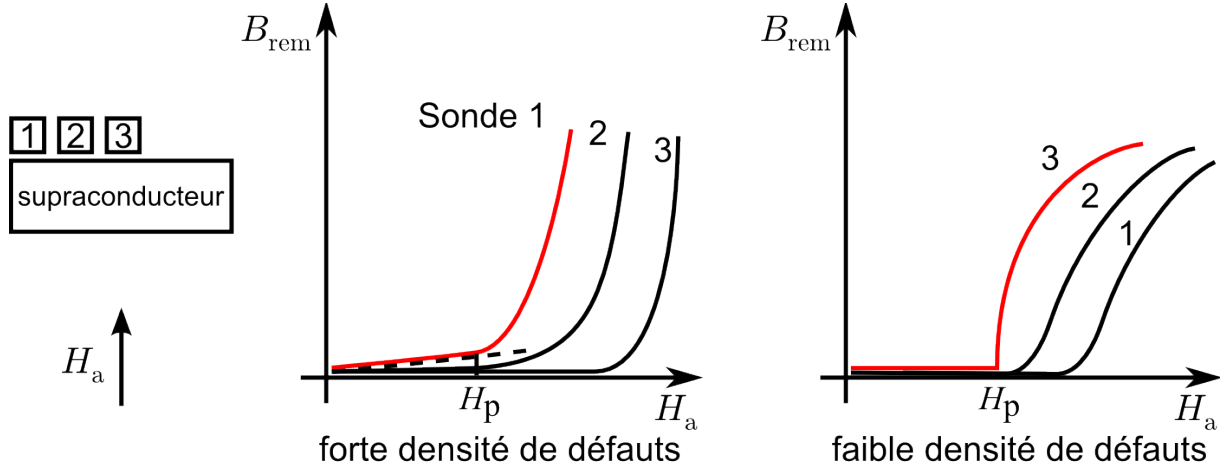


FIGURE 6.16 – Représentation schématique du champ magnétique rémanent  $B_{\text{rem}}$  en fonction de l'excitation magnétique maximale appliquée  $H_a$ , et selon la position de la sonde : au bord (1) ou au centre (3) de l'échantillon.

Sonde	taille	critère sur $R_H$	$B_{\text{rem}}$	$\sqrt{B_{\text{rem}}}$
unique	$16 \times 16 \mu\text{m}^2$	5 m $\Omega$	0.07 G	$0.3 \sqrt{\text{G}}$
réseau	$8 \times 8 \mu\text{m}^2$	20 m $\Omega$	0.3 G	$0.5 \sqrt{\text{G}}$

3. Le troisième critère est utilisé lorsque l'ancrage des vortex est fort. Le modèle de Bean prédit que l'aimantation moyenne varie comme  $\langle M(H) \rangle \propto (H - H_p)^\alpha$ , avec  $\alpha = 2$  pour un cylindre infini et un champ parallèle à l'axe de révolution. Dans le cas d'un piégeage avec une forte densité de défauts, lorsqu'on ramène l'excitation magnétique à zéro, l'aimantation rémanente  $M(H = 0)$  est quasi identique à l'aimantation  $M(H)$  (Fig. 6.12). Ceci explique sans doute qu'au-dessus de  $H_p$ ,  $B_{\text{rem}}(H_a)$  suit une loi similaire en  $(H_a - H_p)^\alpha$  avec  $\alpha \approx 2$ .  $H_p$  est alors déterminé en traçant  $\sqrt{B_{\text{rem}}(H_a)}$  et en prolongeant la partie linéaire jusqu'à  $B_{\text{rem}} = 0$  (le segment noir sur la Fig. 6.17).

Par ailleurs, en dessous de  $H_p$ , nous observons généralement une faible dépendance linéaire de  $B_{\text{rem}}$ . Les régressions conduisent typiquement à  $B_{\text{rem}} \approx 10^{-2} \mu_0 H_a$ . Cet effet est plus faible lorsque la sonde est située loin des bords, sous le centre de l'échantillon. Nous attribuons cette dépendance à la pénétration de quelques vortex dans les zones anguleuses de l'échantillon. La partie active de la sonde Hall étant située à une certaine distance de l'échantillon, elle perçoit le champ de fuite de ces vortex même si la zone de supraconducteur immédiatement au-dessus est dans l'état Meissner : l'écrantage est partiel. Lorsque cet effet est présent, nous tenons compte de la distance  $z$  entre la sonde et l'échantillon en faisant l'hypothèse que :

$$B(z) = B(0) - \alpha B(0) + \alpha \mu_0 H \quad (6.56)$$

Ce développement a le mérite d'être correct dans les deux cas limites :  $B(0) = 0$  et  $B(0) = H$ . Nous calculons  $\alpha$  par régression linéaire, sur la partie à basse excitation, et nous renormalisons toute la courbe en inversant la relation précédente

$$B(0) = \frac{B(z) - \alpha \mu_0 H}{1 - \alpha} \quad (6.57)$$

Avec ces trois critères, et la correction mentionnée ci-dessus, l'erreur sur le pointage de  $H_p$  est d'environ 5 %.  $H_p$  permet alors d'estimer  $H_{c1}$  après correction de l'effet démagnétisant. La correction introduit une incertitude supplémentaire et nous estimons l'incertitude totale sur la valeur de  $H_{c1}$  à 10 %.

### Comparaison entre $H_{c1}$ et $\lambda$

La mesure de  $H_{c1}$  fournit une mesure indépendante de la dépendance en température  $\lambda$ . De plus elle fournit la valeur absolue de la longueur de pénétration magnétique. Cette dernière peut alors être utilisée pour exploiter, sur toute la gamme de température, les mesures de longueur de pénétration avec l'oscillateur à diode tunnel (TDO).

En effet la précision sur les variations relatives est supérieure d'au moins un ordre de grandeur avec le TDO. D'autre part, le temps d'acquisition est beaucoup plus long : il faut environ une demi-heure pour



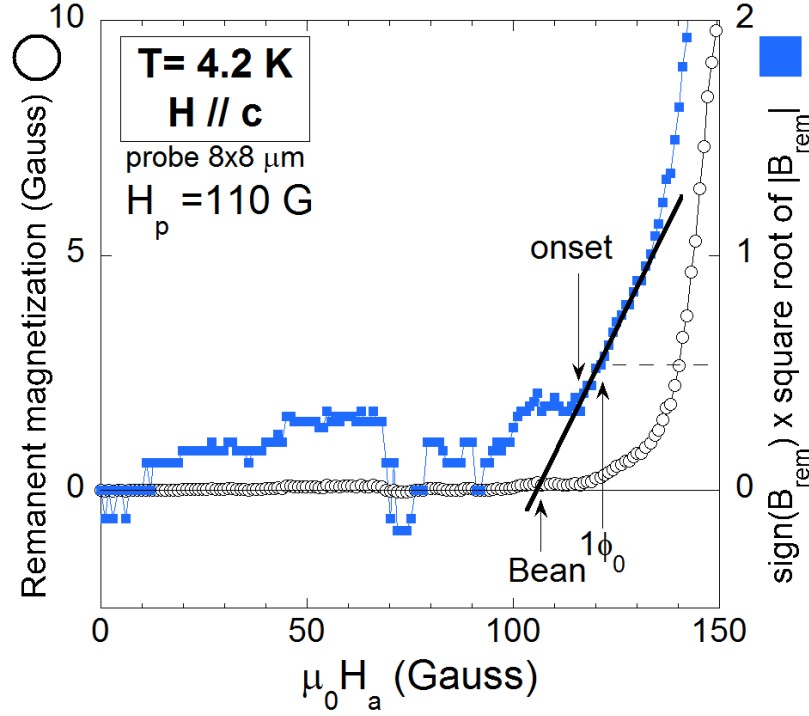


FIGURE 6.17 – Illustration des trois critères de détermination de  $H_p$  sur un échantillon de  $2H-NbS_2$  refroidi en champ nul. Le champ rémanent DC local en surface de l'échantillon ( $B_{rem}(H_a)$ , ronds blancs) est mesuré à  $H = 0$ , par différence avant et après avoir appliqué une excitation  $H_a$ . Une petite dépendance linéaire de  $7 \times 10^{-3} \mu_0 H_a$  a été soustraite de toute la courbe, à partir de la régression à basse température. La racine carrée de  $|B_{rem}|$  multipliée par le signe de  $B_{rem}$ , est affichée simultanément (carrés bleus). Dans le critère issu du modèle de Bean,  $H_p$  est déduit par prolongement de la partie linéaire (segment noir épais). Le critère du début de l'augmentation de  $B_{rem}$  (onset) donne un résultat similaire. Enfin, pour une sonde de  $8 \times 8 \mu m^2$ , le critère du  $1 \phi_0$  correspond à pointer la valeur  $0.5 \sqrt{G}$  sur la courbe de  $\sqrt{B_{rem}}$ . Ce dernier critère donne un résultat un peu supérieur. Dans ce cas, nous avons retenu la moyenne du critère de l'onset et de celui issu du modèle de Bean, soit  $H_p = 110 \pm 5$  G.

mesurer  $H_p$  à une température donnée, contre seulement quelques minutes par point pour le TDO. Les deux techniques sont donc très complémentaires.

La supraconductivité est caractérisée par les deux paramètres  $\lambda$  et  $\xi$ . Ces deux premières techniques permettent d'accéder à  $\lambda$ . Pour accéder à  $\xi$ , nous mesurons  $H_{c2}$  via la susceptibilité magnétique AC ou via la chaleur spécifique AC. Je présente brièvement ces deux techniques dans la section suivante.

## 6.4 Mesures de $H_{c2}$

### 6.4.1 Mesure de la susceptibilité magnétique locale différentielle

#### Dispositif expérimental

Une petite bobine est installée autour des sondes Hall (Fig. 6.18). Le supraconducteur à mesurer est disposé sur les sondes Hall au centre de la bobine. Un champ magnétique alternatif de quelques Gauss est créé par la petite bobine, en l'excitant avec la sortie d'un lock-in utilisé dans la gamme 100–1000 Hz (en évitant les multiples du 50 Hz). Simultanément, on utilise une bobine supraconductrice pour appliquer une excitation magnétique constante pouvant atteindre 4 T. Le champ magnétique perçu par la sonde Hall est la somme des contributions DC et AC, mais le signal est mesuré par le lock-in afin de n'en conserver que la partie AC. On mesure ainsi la capacité du supraconducteur à écranter un petit champ magnétique AC en présence d'une excitation magnétique constante.

La bobine AC crée un champ de 0.5 G/mA. Nous avons travaillé avec un courant sinusoïdal de fré-

quence 331 Hz. Nous avons vérifié que les résultats sont identiques pour des courants de 1 et 10 mA. L'angle entre l'axe  $\vec{c}$  et l'excitation magnétique créée par la bobine supraconductrice est mesuré :

- soit au rapporteur avec une précision de  $1^\circ$
- soit avec une sonde de Hall placée parallèlement à l'excitation magnétique, pour les angles proches du plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ , ce qui permet une précision de  $0.1^\circ$ .

## Principe

Lorsqu'on effectue une rampe en température à excitation magnétique constante, l'amplitude du champ AC, mesurée par la sonde, sature aux environs de  $T_c(H)$ . Cette température correspond à la disparition du phénomène d'écrantage, c'est-à-dire à la température où le courant critique devient nul. En dessous de  $T_c(H)$ , l'amplitude du signal diminue de façon plus ou moins monotone, jusqu'à atteindre un minimum  $B_{AC}(T \ll T_c(H))$ . Ce minimum est non nul car la sonde est située à une certaine distance de l'échantillon, donc l'écrantage n'est jamais parfait. Notez que cet écrantage dépend de la position de la sonde sous l'échantillon. Ainsi, formellement, la grandeur physique que nous mesurons est la transmittivité du supraconducteur

$$\mathfrak{T} = \frac{B_{AC}(T) - B_{AC}(T \ll T_c)}{B_{AC}(T > T_c) - B_{AC}(T \ll T_c)} \quad (6.58)$$

qui est directement reliée à la susceptibilité magnétique locale différentielle tant que l'amplitude du champ AC n'est pas trop grande

$$\mathfrak{T} - 1 \approx \chi_m^{AC}(H_{DC}) = \frac{1}{\mu_0} \frac{\partial B}{\partial H_{AC}}(H_{DC}) \quad (6.59)$$

Plus précisément, le supraconducteur ne peut plus écranter le champ AC créé par la petite bobine lorsque l'excitation magnétique DC est supérieure à une certaine valeur  $H_{irr}$ , telle que le courant critique  $J_c$  est inférieur à  $H_{AC}/d$  (où  $d$  est la plus petite dimension de l'échantillon). Notre mesure assimile donc  $H_{c2}$  à  $H_{irr}$ .

## Limitations

Il existe plusieurs limitations à cette technique.

- La première est que nous devons travailler avec un faible champ AC, afin d'être le plus proche possible de la limite  $J_c = 0$ .
- La seconde est que  $H_{irr}$  n'est pas toujours proche de  $H_{c2}$ , si la fusion du réseau de vortex a lieu sur une large gamme de champ.
- Enfin, si l'échantillon présente des hétérogénéités de densité de courant critique, cette technique locale donnera un résultat différent des mesures en volume ("bulk").

Il est donc intéressant de compléter ces mesures par des mesures de chaleur spécifique, qui ne sont pas soumises à ces limitations.

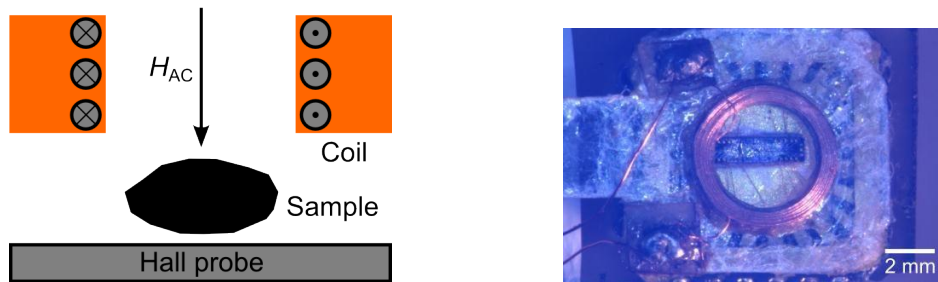


FIGURE 6.18 – Bobine (0.5 G/mA) utilisée pour les mesures de susceptibilité magnétique avec micro-sonde Hall

## 6.4.2 Mesures de chaleur spécifique AC

### Dispositif expérimental

Le dispositif de mesure de la chaleur spécifique alternative est présenté Fig. 6.19. L'échantillon est disposé au centre d'une croix constituant un thermocouple. Ce thermocouple est fixé sur un porte-

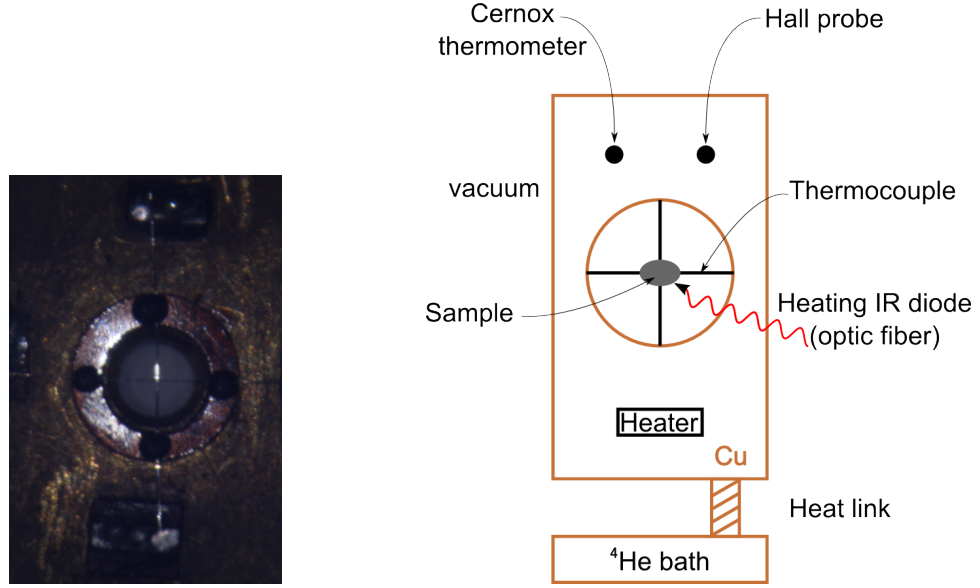


FIGURE 6.19 – *Partie basse température du dispositif de mesure de chaleur spécifique AC.*

échantillon formé d'un bloc de cuivre massif. Afin d'homogénéiser la température, le chauffage du bloc est disposé sur la même extrémité que le point froid relié au bain de  $^4\text{He}$ . La température du bloc ( $T_{\text{base}}$ ) est régulé à  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  K près à l'aide d'un thermomètre Cernox disposé de l'autre côté. Le signal du thermocouple passe d'abord dans un transformateur  $\times 100$ , puis dans un préamplificateur  $\times 100$  et est finalement mesuré par un lock-in Stanford Research SRS830. Ces rapports d'amplification ont été choisis afin que le bruit de la chaîne de mesure soit dominé par le bruit thermique au niveau de l'échantillon, tout en tenant compte des contraintes liées au volume occupé par le transformateur. Le préamplificateur a un gain suffisamment grand pour pouvoir négliger le bruit d'entrée du lock-in, et de même, le gain du transformateur est suffisamment élevé pour pouvoir négliger le bruit du préamplificateur.

D'autre part un nanovoltmètre peut être relié en parallèle sur le thermocouple afin de mesurer le petit écart de température ( $T_{\text{DC}} = T - T_{\text{base}}$ ) entre l'échantillon et le porte-échantillon en régime stationnaire.

## Principe

L'évolution de la température de l'échantillon est régie par l'équation standard de diffusion thermique

$$C \frac{dT}{dt} + K(T - T_b) = P_0 + P_1 e^{j\omega t} \quad (6.60)$$

où  $C$  est la chaleur spécifique de l'échantillon,  $K$  la conductivité de la fuite thermique via le thermocouple, et  $P_n$  est l'amplitude de la  $n$ -ième harmonique de la puissance thermique imposée, de pulsation  $\omega$ . La solution de cette équation est

$$T = T_b + T_{\text{DC}} + T_{\text{AC}} e^{j\omega t} \quad (6.61)$$

où

$$T_{\text{AC}} = \frac{P_1}{K + jC\omega} \quad \text{et} \quad T_{\text{DC}} = \frac{P_0}{K} \quad (6.62)$$

La Fig. 6.20 schématise ces trois composantes.

La tension  $V$  mesurée aux bornes du thermocouple est reliée à la température via le coefficient de Seebeck  $S(T, H)$

$$\begin{aligned} V &= \int_{T_b}^{T_b + T_{\text{DC}} + T_{\text{AC}}} S(T, H) dT \\ &= \underbrace{\int_{T_b}^{T_b + T_{\text{DC}}} S(T, H) dT}_{V_{\text{DC}}} + \underbrace{\int_{T_b + T_{\text{DC}}}^{T_b + T_{\text{DC}} + T_{\text{AC}}} S(T, H) dT}_{V_{\text{AC}}} \end{aligned}$$

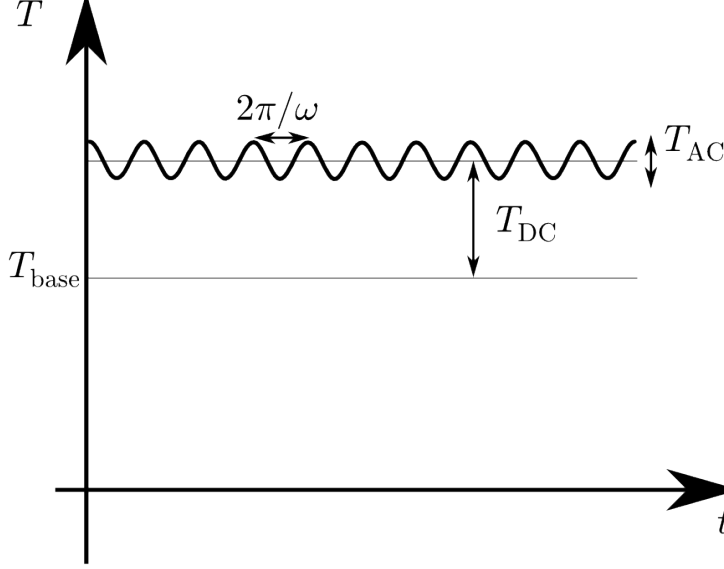


FIGURE 6.20 – La variation de température de l'échantillon en fonction du temps se décompose en trois parties :  $T = T_b + T_{DC} + T_{AC} e^{j\omega t}$ .

En développant la première intégrale au second ordre avec l'approximation du point milieu, il vient :

$$V_{DC} \approx S(T_b + \frac{T_{DC}}{2}, H) T_{DC} \quad (6.63)$$

et comme  $T_{AC} \ll T_{DC}$ , le développement de  $V_{AC}$  conduit à

$$V_{AC} \approx S(T_b + T_{DC}, H) T_{AC} \quad (6.64)$$

L'amplitude  $V_{AC}$  de la tension mesurée par le lock-in est ainsi reliée à l'amplitude de  $T_{AC}$  via le coefficient de Seebeck  $S(T, H)$  du thermocouple. La dépendance en champ et en température du coefficient Seebeck a été calibrée. Pour déduire la chaleur spécifique au moins deux méthodes sont possibles.

1. La première possibilité est d'utiliser directement l'amplitude de  $T_{AC}$

$$|T_{AC}| = \frac{P_0}{C\omega \sqrt{1 + (\frac{K}{C\omega})^2}} \quad (6.65)$$

Au-dessus de la pulsation de coupure  $\frac{1}{\tau_{ext}} = \frac{K}{C}$ , cette expression devient équivalente à  $\frac{P_0}{C\omega}$  i.e. inversement proportionnelle à la chaleur spécifique. À cause du temps de réponse de l'électronique et du couplage thermique entre l'échantillon et le thermocouple, il existe aussi une seconde pulsation de coupure,  $\frac{1}{\tau_{int}}$ , au delà de laquelle l'amplitude de  $T_{AC}$  diminue plus rapidement que  $\frac{1}{\omega}$ . Le comportement fréquentiel est résumé Fig. 6.21.

On choisit donc une fréquence de travail proche de  $\frac{K}{C}$  dans la fenêtre  $\frac{K}{C} \ll \omega \ll \frac{1}{\tau_{int}}$ , afin de maximiser l'amplitude de  $T_{AC}$ . Évidemment, ceci impose a minima que le couplage thermique entre l'échantillon et le support soit suffisamment bon pour que  $\frac{1}{\tau_{int}}$  soit supérieur à  $\frac{K}{C}$ . Réciproquement, si le couplage thermique est bon, il faut aussi que la chaleur spécifique  $C$  de l'échantillon soit suffisamment grande, et la fuite thermique  $K$  suffisamment petite, pour que  $\frac{K}{C}$  soit petit devant  $\frac{1}{\tau_{int}}$ .

2. La seconde possibilité est d'utiliser l'amplitude et la phase du signal. On choisit alors une pulsation proche de  $\frac{1}{\tau_{ext}}$ , car à cette pulsation les parties réelles et imaginaires ont la même valeur, ce qui permet d'avoir une bonne sensibilité sur la phase. Le déphasage introduit par la chaîne de mesure est connu. On peut alors utiliser l'expression de  $V_{AC}$  où les parties réelles (in-phase, X) et imaginaires (out-of-phase, Y) du signal apparaissent explicitement

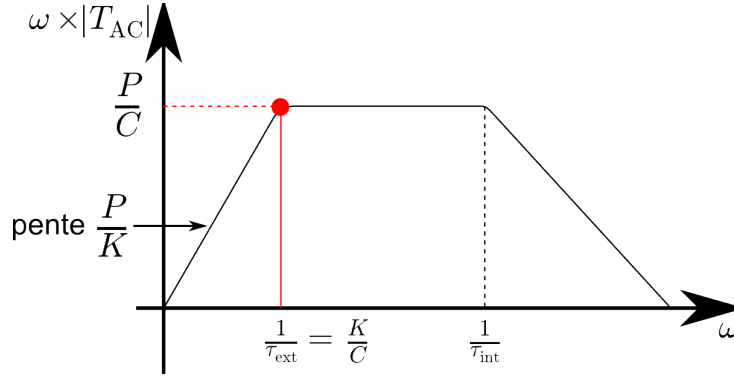


FIGURE 6.21 – Au delà d’une pulsation  $\frac{1}{\tau_{\text{ext}}} = \frac{K}{C}$  l’amplitude de  $\omega \times T_{\text{AC}}$  atteint un plateau de valeur  $\frac{P}{C}$ . Au delà de la pulsation de coupure  $\frac{1}{\tau_{\text{int}}}$ , due au temps de réponse de l’électronique et au couplage thermique entre l’échantillon et le thermocouple, l’amplitude de  $T_{\text{AC}}$  diminue de nouveau.

$$\begin{aligned}
 |V_{\text{AC}}| &= S \times T_{\text{AC}} = S \times \frac{P_0}{\sqrt{K^2 + C^2\omega^2}} \\
 X &= |V_{\text{AC}}| \cos(\phi) = |V_{\text{AC}}| \frac{K}{\sqrt{K^2 + C^2\omega^2}} \\
 Y &= |V_{\text{AC}}| \sin(\phi) = -|V_{\text{AC}}| \frac{C\omega}{\sqrt{K^2 + C^2\omega^2}}
 \end{aligned}$$

La mesure de  $V_{\text{AC}}$  permet d’en déduire la chaleur spécifique de deux façons. On peut d’une part travailler avec les valeurs tabulées de la fuite thermique  $K(T)$

$$\frac{Y}{X} = \frac{\sin(\phi)}{\cos(\phi)} = -\frac{C\omega}{K(T)} \propto -\frac{C}{T} \quad (6.66)$$

en effet, la valeur de  $K$  est proportionnelle à la température  $T$  d’après la loi de Wiedemann–Franz, pourvu que sa résistivité soit constante (ce qui est le cas à basse température). D’autre part, on peut aussi travailler avec les valeurs tabulées du pouvoir thermoélectrique  $S(H, T)$

$$\frac{S(H, T)}{|V_{\text{AC}}|} \sin(\phi) = \frac{C\omega}{P} \propto C \quad (6.67)$$

La puissance  $P$  apportée est inconnue. En revanche cette puissance est très stable grâce à la régulation fine de la température de la diode IR. On peut ainsi mesurer les variations relatives de la chaleur spécifique. La comparaison des deux résultats permet de vérifier la fiabilité de la mesure.

Pour chaque valeur de l’angle (entre l’excitation magnétique de la bobine supraconductrice et l’axe  $\vec{c}$  de l’échantillon), nous avons fixé successivement plusieurs valeurs de l’excitation magnétique. Et pour chaque valeur de l’excitation nous avons fait une rampe descendante en température. Une courbe typique de rampe en température est présentée Fig. 6.22. La transition est relativement élargie, pour déterminer la température de transition, nous avons pris comme critère : 50% du saut à la transition. Nous obtenons ainsi une valeur de  $H_{c2}$  similaire à la valeur obtenue par les mesures de susceptibilité magnétique AC avec micro-sondes Hall.

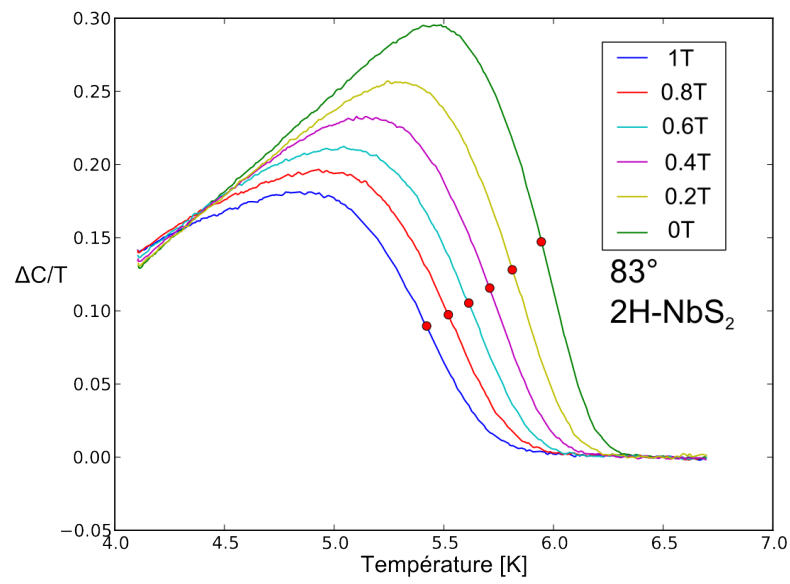


FIGURE 6.22 – Mesures relatives de chaleur spécifique AC sous champ, dans l'échantillon 13-C5 de 2H-NbS<sub>2</sub>, pour un angle de 83° entre l'excitation magnétique et l'axe  $\vec{c}$ . Les points rouges indiquent 50% du saut à la transition supraconductrice : nous utilisons ce critère pour déterminer  $H_{c2}(T, \theta)$ .



## Chapitre 7

# 2H-NbS<sub>2</sub> : Propriétés supraconductrices

Dans 2H-NbSe<sub>2</sub>, une CDW se développe en dessous de  $T_{\text{CDW}} = 33$  K, et coexiste avec la supraconductivité en dessous de  $T_c = 7.1$  K. Les mesures de chaleur spécifique [36, 105], de spectroscopie tunnel [40, 46], d'oscillations quantiques [23] et de longueur de pénétration magnétique [33] montrent toutes que ce composé est caractérisé par la présence de deux gaps supraconducteurs :  $\Delta_1 = 1.0 \pm 0.1 k_B T_c$  et  $\Delta_2 = 2.0 \pm 0.3 k_B T_c$ . Il a été suggéré que la CDW pourrait être à l'origine de l'une ou l'autre de ces deux échelles d'énergie [8, 17, 33, 58].

Afin de discriminer l'influence de la CDW sur l'état supraconducteur dans les TMD nous nous sommes intéressés au composé 2H-NbS<sub>2</sub>. Il est le seul, parmi les quatre composés supraconducteurs 2H-MX<sub>2</sub> (M=Nb,Ta; X=S, Se), à ne pas présenter de CDW [35]. Ce composé iso-structural, iso-électronique mais sans CDW, peut donc servir de « composé témoin ». Les mesures de spectroscopie tunnel (STS) [41] et de chaleur spécifique [55] ont justement montré qu'il existait aussi un gap supraconducteur réduit  $\Delta_1 = 1.1 \pm 0.1 k_B T_c$  dans le composé 2H-NbS<sub>2</sub>. La signature d'un gap réduit a aussi été observée par notre équipe via des mesures relatives de la longueur de pénétration magnétique [26].

Cependant, dans la littérature, il n'existait jusqu'à présent qu'une seule valeur publiée de la longueur de pénétration magnétique de 2H-NbS<sub>2</sub> à température nulle. Elle provenait d'une mesure d'aimantation [122], qui peut éventuellement être affectée par les hétérogénéités de champ et l'effet démagnétisant.

Dans ce chapitre, je présente des mesures de premier champ critique à basse température jusqu'à 0.3 K, par la technique des micro-sondes Hall sur des monocristaux de 2H-NbS<sub>2</sub>. J'en déduis d'abord l'anisotropie et la dépendance en température du premier champ critique  $H_{c1}$ , ce qui me permet d'estimer la longueur de pénétration magnétique à température nulle dans les deux directions cristallographiques. Ensuite, je présente le résultat de l'analyse conjointe avec les mesures relatives de longueur de pénétration magnétique. Finalement, je présente la dépendance angulaire du second champ critique mesurée par chaleur spécifique AC et par susceptibilité magnétique AC. Cette dépendance est globalement en accord avec les mesures déjà publiées [55, 87], mais l'analyse détaillée suggère la présence de supraconductivité de surface.

### 7.1 Échantillons

Nous avons utilisé deux échantillons de 2H-NbS<sub>2</sub> synthétisés par Laurent Cario, les échantillons 13-C5 et 13-C8. L'échantillon 13-C8 est présenté au chapitre 3 sur les mesures de phonons. La structure d'échantillons provenant du même lot, est analysée en détail au chapitre 4. L'échantillon 13-C5 est un hexagone d'environ  $150^2 \times 30 \mu\text{m}$  ( $a \times b \times c$ ). Je rappelle que la structure 2H a été vérifiée sur chacun de ces monocristaux à l'aide d'un diffractomètre quatre-cercle, et que la température critique a été vérifiée sur plusieurs échantillons du même lot par mesure de chaleur spécifique [55] ( $T_c = 6.05 \pm 0.2$  K,  $\Delta T_c \sim 0.3$  K). Enfin les mesures de microscopie tunnel à balayage sur des échantillons du même lot ont montré l'absence de CDW jusqu'à 0.1 K [41].



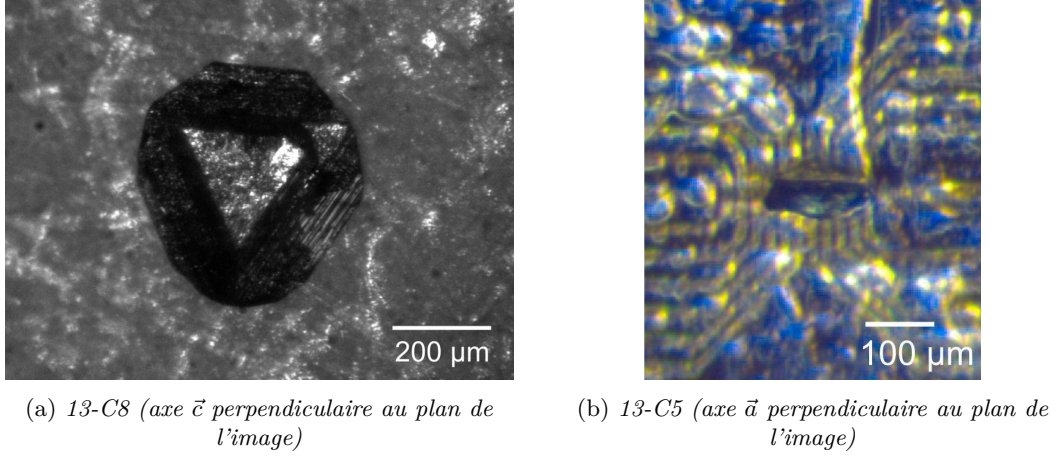


FIGURE 7.1 – Monocristaux de  $2H-NbS_2$ .

## 7.2 Premier champ critique $H_{c1}$

Le premier champ critique  $H_{c1}$  est mesuré à l'aide de micro-sonde Hall selon la méthode présentée au chapitre 6 section 6.3. Pour l'échantillon 13-C5, nous avons mesuré le champ magnétique localement en utilisant un réseau de 11 sondes de Hall espacées de  $20\ \mu\text{m}$ , avec une surface active sur chaque sonde de  $S = 8 \times 8\ \mu\text{m}^2$ . Pour les mesures sur l'échantillon 13-C8 nous avons utilisé un ensemble de quatre sondes indépendantes, chacune de surface active  $S = 16 \times 16\ \mu\text{m}^2$ .

### 7.2.1 Profil de champ magnétique et courant critique

Après avoir déposé l'échantillon 13-C5 sur le réseau de sondes Hall, nous vérifions que les sondes sous l'échantillon sont bien écrantées par le supraconducteur. Pour cela, nous nous basons sur le profil de champ magnétique sous l'échantillon. Dans la Fig. 7.2, je présente le profil de champ magnétique sous l'échantillon pour une excitation magnétique parallèle à l'axe  $\vec{c}$ , et à la température de 4.2 K ( $^4\text{He}$  liquide). Pour chaque sonde, nous avons acquis la courbe d'aimantation  $B(H)$  par pas de 5 G entre 0 et 300 G.

Les sondes sont situées à une certaine distance de l'échantillon, en conséquence l'écrantage du champ magnétique n'est que partiel et les courbes  $B(H)$  présentent donc une pente en dessous de  $H_p$ . Pour les sondes 1 à 5 situées sous l'échantillon, nous soustrayons cette petite pente par régression linéaire sur les premiers points comme mentionné section 6.3.3.

Au sein de l'échantillon, le profil de Bean en chevron indique que le piégeage des vortex est fort. D'après la pente de ce chevron nous estimons le courant critique dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  à environ  $1.5 \cdot 10^8\ \text{A/m}^2$ . À l'extérieur de l'échantillon, le champ magnétique mesuré est supérieur à l'excitation magnétique appliquée, à cause du champ expulsé. Cette figure respecte donc relativement bien la conservation du flux magnétique, même si nous invoquons un effet de moyenne à l'échelle d'une sonde ( $8\ \mu\text{m}$ ) pour expliquer la valeur intermédiaire du champ mesuré par la sonde 6.

Les Fig. 7.3a et 7.3b présentent les courbes d'aimantation  $B(H)$  sur quelques sondes près du bord de l'échantillon. La température est de 4.2 K et  $H$  est parallèle à l'axe  $\vec{c}$ . Les courbes d'aimantation rémanente sont aussi présentées pour les sondes 4 et 5. Notez que pour ces deux dernières sondes, la saturation de l'aimantation rémanente à  $H = 300\ \text{G}$ , correspond bien à l'aimantation rémanente à  $H = 0\ \text{G}$  des courbes  $B(H)$ .

Les sondes 3, 4 et 5 sont situées sous l'échantillon puisque le champ est écranté jusqu'à environ 100 G. Au contraire, la sonde 7 est situé à côté de l'échantillon, donc la valeur du champ magnétique ( $B$ ) est toujours supérieure à l'excitation magnétique ( $H$ ). Enfin, la courbe de la sonde 6 (non présentée) est quasiment une droite de pente 1, elle se situe juste au bord de l'échantillon, il est donc difficile de conclure si elle se situe en dessous ou à côté de l'échantillon.

Sur les sondes 6 et 7, le champ de première pénétration  $H_p$  se manifeste par une légère brisure de pente à environ 110 G. Sur la sonde 5,  $H_p$  se manifeste par une augmentation rapide du champ magnétique et de l'aimantation rémanente, à environ 110 G aussi. En revanche pour les sondes 3 et 4, l'augmentation

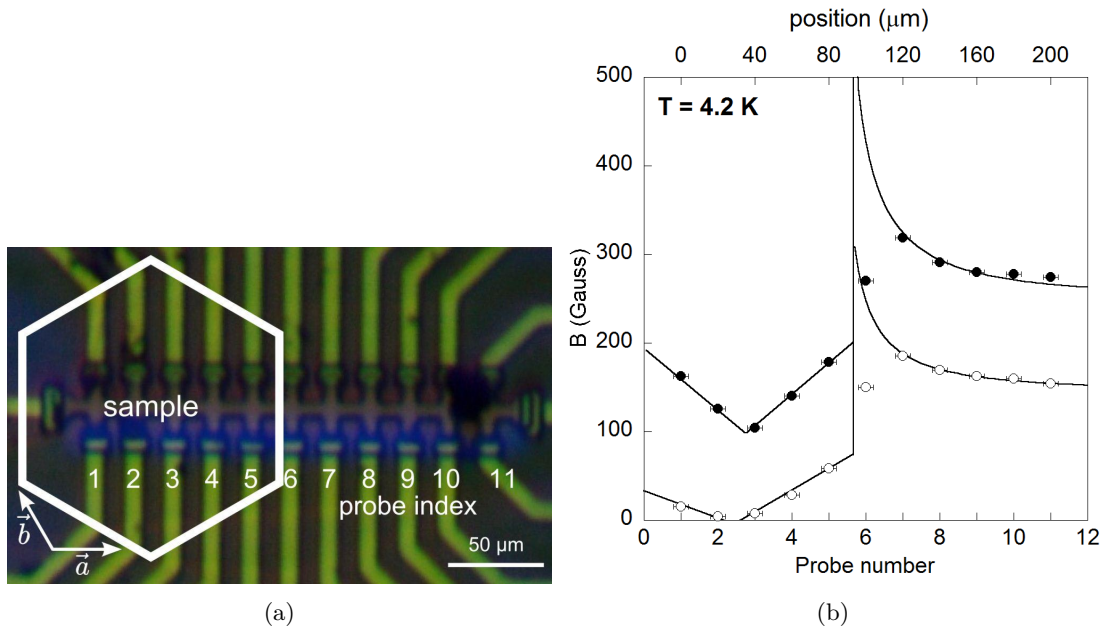


FIGURE 7.2 – (a)  $2H\text{-NbS}_2$ , 13-C5 : échantillon hexagonal collé à plat sur le réseau de sondes Hall. L'axe  $\vec{c}$  et l'excitation magnétique sont perpendiculaires au plan de la photographie. (b) Mesures ZFC du champ magnétique pour une excitation magnétique de 150 G (disques blancs) et 275 G (disques noirs). La valeur des sondes 1 à 5, représente la valeur extrapolée à la surface de l'échantillon en corrigeant l'effet d'écrantage partiel (cf. 6.3.3). Les barres d'erreurs horizontales représentent la largeur des sondes ( $8\mu\text{m}$ ). Les lignes pleines sont un modèle [142, Éq.(1)], tenant compte de la conservation du flux et de  $H_{c1}$ . Le profil en chevron indique un piégeage fort des vortex au sein du matériau. Estimation de la densité de courant critique  $J_c^{\text{ab}} = (1/\mu_0)|\partial B/\partial x| \approx 1.5 \cdot 10^8 \text{ A/m}^2$ .

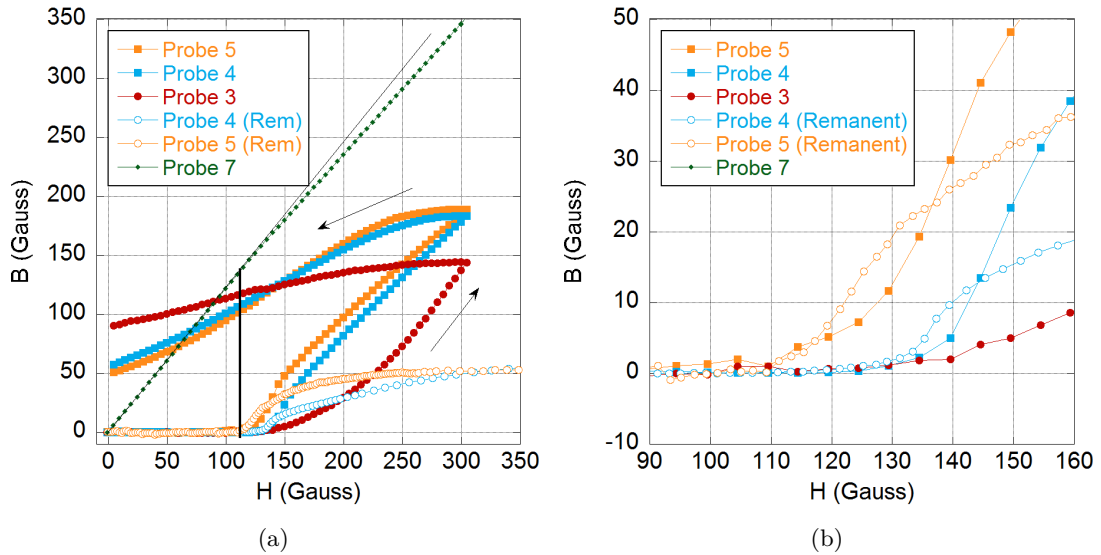


FIGURE 7.3 – (a) (symboles pleins) Courbes d'aimantation  $B(H)$  sur les sondes 3, 4, 5 et 7. (symboles vides) Courbes d'aimantation rémanente  $B_{\text{rem}}(H_a)$  sur les sondes 4 et 5. L'effet de l'écrantage partiel a été corrigé sur les sondes 3, 4 et 5. Sur les sondes 4 et 5, la saturation de  $B_{\text{rem}}(H_a)$  correspond bien à l'aimantation rémanente des courbes  $B(H)$ . (b)  $H_p$  est déterminé à partir de la sonde 5 au bord de l'échantillon.

rapide a lieu pour une valeur de champ plus élevée, car ces sondes sont situées plus loin du bord de l'échantillon et le piégeage est fort. Finalement, nous avons donc choisi la sonde 5 au bord de l'échantillon pour déterminer  $H_p$ .

### 7.2.2 Courbes d'aimantation rémanente et $H_p$

Je présente le résultat des mesures d'aimantation rémanente sur l'échantillon 13-C5, d'abord pour une excitation magnétique parallèle à l'axe  $\vec{a}$ , puis pour une excitation parallèle à l'axe  $\vec{c}$ . Je rappelle que, dans ces mesures avec un réseau de sondes  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ , l'équivalent du flux total d'un vortex réparti sur la surface d'une sonde, produit une résistance de Hall  $R_H \approx 20 \text{ m}\Omega / \phi_0$  ou  $0.3 \text{ G}$  ou  $0.5 \sqrt{\text{G}}$ , et que cela correspond à 2 fois la résolution de la mesure.

#### $H$ parallèle à l'axe $\vec{a}$

Une partie des courbes expérimentales brutes pour différentes températures sont présentées Fig. 7.4. Dans cette figure, la résistance de Hall mesurée sur la sonde est divisée par  $20 \text{ m}\Omega$ . Je retire ensuite la pente initiale de chaque courbe, par régression linéaire sur les premiers points, comme sur la Fig. 7.5. Pour déterminer le champ de première pénétration  $H_p$ , j'ai utilisé le critère de l'onset (Fig. 7.5). En revanche, je n'ai pas retenu le critère issu de l'analogie avec le modèle de Bean. En effet, le pointage de  $H_p$  est ambigu car les courbes ne semblent pas vraiment suivre une loi quadratique lorsque  $B_{\text{rem}}$  commence à augmenter.

#### $H$ parallèle à l'axe $\vec{c}$

Nous avons ensuite mesuré le champ de première pénétration pour une excitation magnétique parallèle à l'axe  $\vec{c}$ . Dans cette direction, lorsque  $B_{\text{rem}}$  commence à augmenter la forme des courbes est bien quadratique. Nous avons donc retenu la moyenne du critère de l'onset et du critère issu de l'analogie avec le modèle de Bean, qui donne des résultats différents d'environ 5%. Une première de ces courbes expérimentales a déjà servi à illustrer les trois critères au chapitre 2, Fig. 6.17, et une seconde est présentée ci-dessous Fig. 7.9a.

Nous avons aussi fait des mesures sur l'échantillon 13-C8, avec une excitation magnétique orientée parallèlement à l'axe  $\vec{c}$ . Quantitativement, les valeurs de  $H_p$  ne sont pas exactement les mêmes, mais ceci est attendu car le facteur démagnétisant est différent. En revanche la dépendance en température est bien qualitativement la même dans les deux échantillons.

### 7.2.3 Dépendance en température de $H_p$

Les dépendances en température de  $H_p$  pour  $H$  parallèle aux axes  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$  sont présentées, respectivement, dans les Fig. 7.6 et 7.7. Nous estimons que l'erreur sur les valeurs relatives de  $H_p$  est de l'ordre de 5%, d'après la variation des résultats en fonction des trois critères et la précision du pointage.

Le premier constat est que ces mesures indiquent une température critique de  $5.9 \pm 0.1 \text{ K}$ , légèrement plus faible que les  $6.05 \pm 0.2 \text{ K}$  mesurés précédemment, bien que les barres d'erreurs se chevauchent. Ceci est peut être le signe d'une légère dispersion de  $T_c$  d'un échantillon à l'autre, ou que l'échantillon ait un peu vieilli.

Le second constat, qui est le résultat le plus important de ce chapitre, est que  $H_p$  augmente quasi-linéairement quand la température diminue, et cela pour les deux orientations  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$ . À la plus basse température de  $1.5 \text{ K}$ , nous n'observons aucun signe de saturation de  $H_p$ . Or, dans le modèle BCS en couplage faible, la dépendance en température de  $H_p$  présente normalement une saturation en dessous d'environ  $T_c/3 = 2 \text{ K}$ . Cette dépendance en température BCS théorique ne dépend que de deux paramètres : la température critique et la valeur de  $H_p$  à température nulle. Nous faisons l'hypothèse que  $H_p$  sature en dessous de la température la plus basse que nous avons mesurée. Ainsi par extrapolation à température nulle :

$$H_p^{\text{ab}}(0 \text{ K}) = 90 \pm 5 \text{ G} \quad (7.1)$$

$$H_p^{\text{c}}(0 \text{ K}) = 260 \pm 15 \text{ G} \quad (7.2)$$

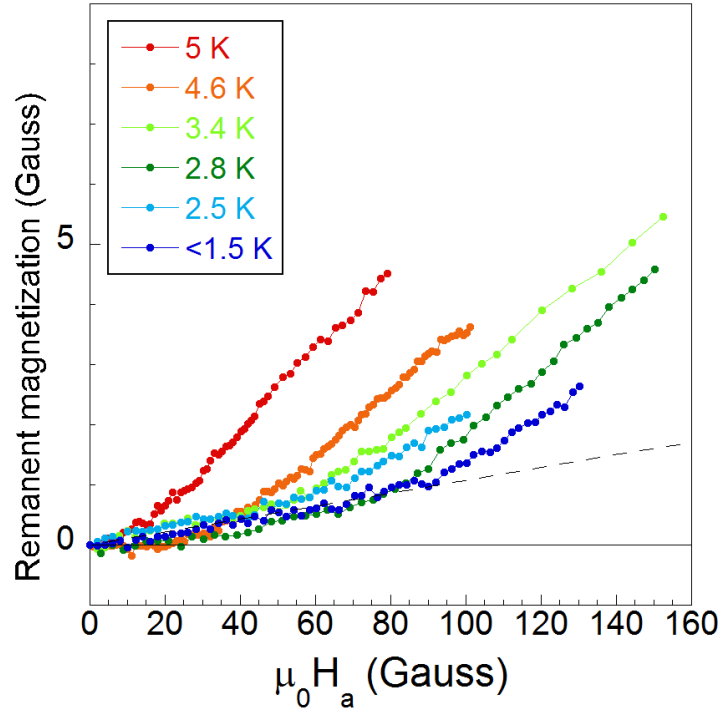


FIGURE 7.4 – Sélection d'une partie des courbes d'aimantation rémanente pour la détermination de  $H_p$ , dans l'échantillon 13-C5 de  $2H\text{-NbS}_2$ , avec une excitation magnétique  $H$  parallèle à l'axe  $\vec{a}$ . On observe une pente initiale (pointillés), car la sonde se situe nécessairement à une certaine distance de l'échantillon et non exactement en surface.

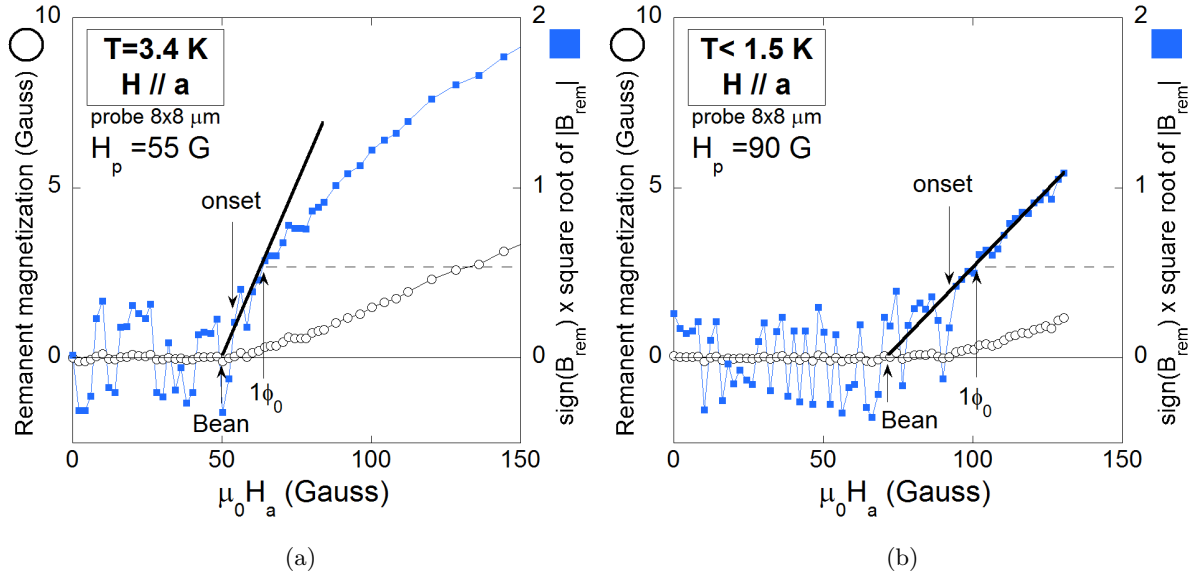


FIGURE 7.5 – (a) et (b) Exploitation des courbes d'aimantation rémanente sur  $2H\text{-NbS}_2$  13-C5 pour  $H$  parallèle à l'axe  $\vec{a}$ . La pente initiale de chaque courbe a été retirée par régression linéaire sur les premiers points. La forme des courbes ne semble pas permettre l'application du critère issu du modèle de Bean. Le critère de  $1\phi_0$  et celui de l'onset donnent des résultats globalement similaires. Nous avons retenu le critère de l'onset pour déterminer  $H_p$ .

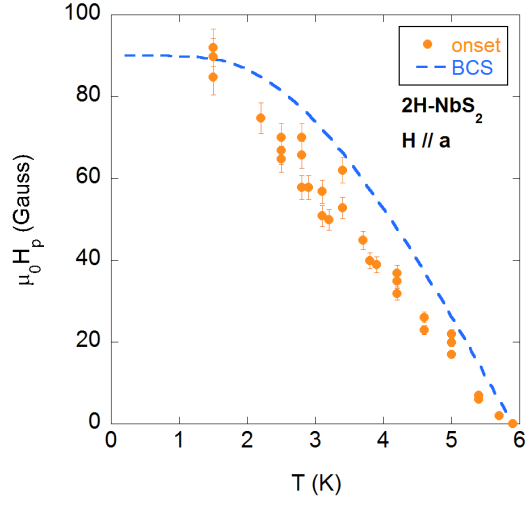


FIGURE 7.6 –  $2H\text{-NbS}_2$ , échantillon 13-C5,  $H$  appliquée dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ . (disque orange) Champ de première pénétration  $H_p$  déterminé par le critère de l'onset, en fonction de la température. (Ligne pointillée) modèle BCS en couplage faible.

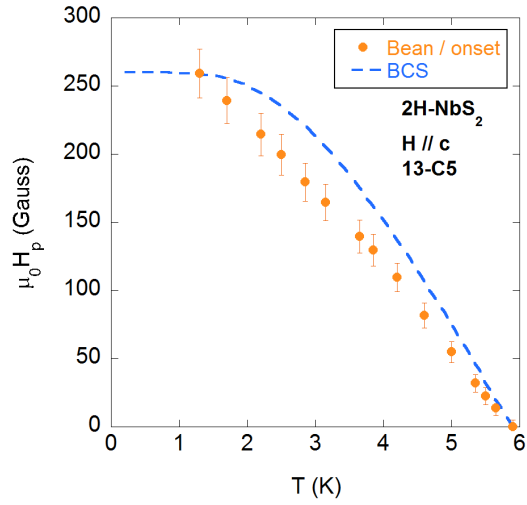


FIGURE 7.7 –  $2H\text{-NbS}_2$ , échantillon 13-C5,  $H$  parallèle à l'axe  $\vec{c}$ . (disque orange) Champ de première pénétration  $H_p$  d'après la moyenne du critère de l'onset et du critère issu du modèle de Bean, en fonction de la température. (Ligne pointillée) modèle BCS en couplage faible.

D'après ces valeurs, nous traçons alors la dépendance en température de  $H_p$  dans le modèle BCS en couplage faible, sur les Fig. 7.6 et 7.7. Nous remarquons que  $H_p$  se situe significativement en dessous de la courbe BCS sur toute la gamme de température et dans les deux directions.

Pour déduire  $H_{c1}$  de  $H_p$ , il faut tenir compte du facteur démagnétisant. L'échantillon 13-C5 de 2H-NbS<sub>2</sub> est plat, en forme d'hexagone, avec les coins arrondis. Nous l'assimilons à un disque avec un rapport d'aspect  $d/2w = 0.25$ . Ceci produit une correction [9, 70, 142] de 2.5 sur  $H_p$  le long de l'axe  $\vec{c}$ , et 1.2 le long de l'axe  $\vec{a}$ , valable sur toute la gamme de température. L'effet est bien plus important quand le champ est appliqué le long de l'axe  $\vec{c}$ , perpendiculairement aux grandes faces plates de l'échantillon. En conséquence nous estimons l'incertitude sur la valeur absolue de  $H_{c1}$  à environ 10%. D'après l'extrapolation à température nulle de  $H_p$ , nous déduisons les valeurs suivantes de  $H_{c1}$  :

$$H_{c1}^{ab}(0K) = 90 \times 1.2 = 110 \pm 10 \text{ G} \quad (7.3)$$

$$H_{c1}^c(0K) = 260 \times 2.5 = 650 \pm 70 \text{ G} \quad (7.4)$$

## 7.2.4 Calcul auto-cohérent des paramètres de la supraconductivité à température nulle

### Procédure

Nous utilisons les équations de Ginzburg-Landau anisotropes pour calculer les différents paramètres du supraconducteur. Tout d'abord, nous calculons la longueur de cohérence  $\xi$  d'après  $H_{c2}$

$$\xi_{ab} = \sqrt{\frac{\phi_0}{2\pi\mu_0 H_{c2}^c}} \quad (7.5)$$

$$\xi_c = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_{ab}\mu_0 H_{c2}^{ab}} \quad (7.6)$$

Nous pouvons alors déduire  $\lambda_{ab}$  de façon auto-cohérente à partir de  $H_{c1}^c$

$$\lambda_{ab} = \sqrt{\frac{\phi_0}{4\pi\mu_0 H_{c1}^c} [\ln(\kappa_{ab}) + \alpha(\kappa_{ab})]} \quad (7.7)$$

où

$$\kappa_{ab} = \frac{\lambda_{ab}}{\xi_{ab}} \quad (7.8)$$

et d'après E. H. Brandt [10]

$$\alpha(\kappa_{ab}) = 0.49693 + \exp[-0.41477 - 0.775 \ln(\kappa_{ab}) - 0.1303 \ln^2(\kappa_{ab})] \pm 0.00076 \quad (7.9)$$

Enfin,  $\lambda_c$  est aussi déterminée de façon auto-cohérente à partir de  $H_{c1}^{ab}$

$$\lambda_c = \frac{\phi_0}{4\pi\lambda_{ab}\mu_0 H_{c1}^{ab}} [\ln(\kappa_{ab}\Gamma) + \alpha(\kappa_{ab})] \quad (7.10)$$

avec

$$\Gamma = \frac{\lambda_c}{\lambda_{ab}} \left( = \frac{\xi_{ab}}{\xi_c} \right) \quad (7.11)$$

### Application directe

D'après les mesures de chaleur spécifique [55] :  $\mu_0 H_{c2}^c = 2.4 \pm 0.1 \text{ T}$  extrapolé à température nulle. En combinant ce résultat à nos mesures de  $H_{c1}$ , la procédure décrite ci-dessus conduit aux valeurs exposées dans la première colonne de la Tab. 7.1.

Nous remarquons que le ratio d'anisotropie,  $\lambda_c/\lambda_{ab} = 11.7$ , est en bon accord avec l'anisotropie  $\approx 12$  du coefficient de Sommerfeld  $\gamma$  à bas champ (Fig. 7.8b). Mais en théorie, le ratio d'anisotropie  $\Gamma$  calculé avec les  $\lambda$  doit être l'exact inverse de celui calculé avec les  $\xi$ . Or, une anisotropie de 12 impliquerait que  $\mu_0 H_{c2}^{ab} = 12 \times 2.4 \approx 29 \text{ T}$ , ce qui est bien trop élevé : expérimentalement, l'extrapolation de  $H_{c2}^{ab}$  à température nulle varie seulement entre 15 T [122] et 19 T [55].

Pour expliquer cette différence, nous rappelons que, dans ce composé, le coefficient de Sommerfeld  $\gamma$  dépend du champ magnétique de façon fortement non linéaire (Fig. 7.8b). Nous pensons donc que la longueur de cohérence  $\xi$  dépend aussi de la valeur du champ magnétique [60].

Or, dans la procédure décrite ci-dessus, nous avons déterminé  $\lambda$  en utilisant la valeur de  $\xi$  à haut champ, calculée à partir de  $H_{c2}$ . Mais, si  $\xi$  dépend du champ, nous devrions plutôt utiliser la valeur de  $\xi$  à  $H_{c1}$ .

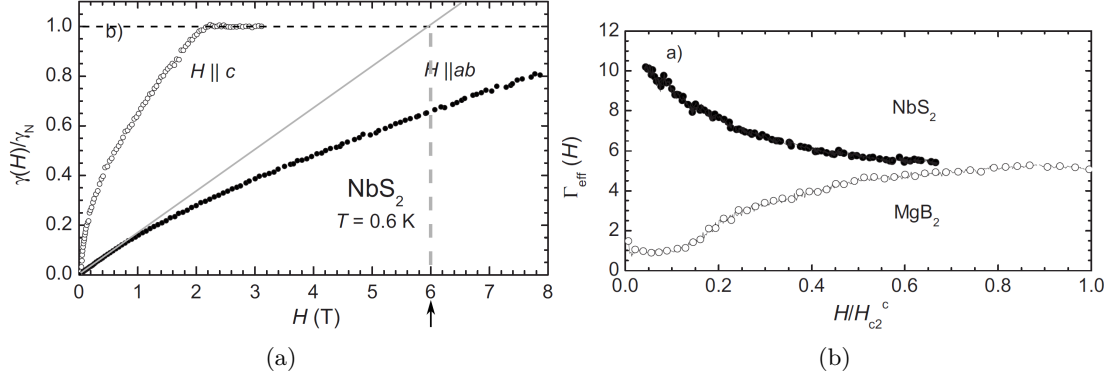


FIGURE 7.8 – (a) Coefficient de Sommerfeld normalisé  $\gamma/\gamma_N$  en fonction de l'excitation magnétique et pour les deux axes cristallographiques principaux. La ligne pleine grise indique comment nous extrapolons  $\mu_0 \tilde{H}_{c2}^{ab} \approx 6$  T. (b) Dépendance en champ de l'anisotropie effective, définie comme le ratio des champs appliqués selon les deux axes principaux qui correspondent à la même valeur de  $\gamma$  dans la figure de gauche. (Source : Kacmarcik et al. [55])

### Estimation de $\xi$ à bas champ

	GL standard	$\xi(H_{c1})$	$\xi(H_{c1})$ et $H_{c1}^c$ bis
$\mu_0 H_{c2}^{ab}$	20 T ?	$6 \pm 1$ T	–
$\xi_c$ (Å)	14 Å ?	21 Å	–
$\mu_0 H_{c2}^c$	$2.4 \pm 0.1$ T	6/12 T	–
$\xi_{ab}$	$117 \pm 3$ Å	260 Å	–
$\Gamma = \xi_{ab}/\xi_c$	8.4 ?	12.0	–
$\mu_0 H_{c1}^c$	$650 \pm 130$ G	–	560 G
$\mu_0 H_{c1}^{ab}$	$110 \pm 10$ G	–	–
$\lambda_c$	$9300 \pm 900$ Å	10000 Å	$8800 \pm 900$ Å
$\lambda_{ab}$	$800 \pm 80$ Å	660 Å	$730 \pm 100$ Å
$\Gamma = \lambda_c/\lambda_{ab}$	$11.7 \pm 2$	15.2	12
$\lambda_{ab}/\xi_{ab}$	$6.8 \pm 1$	2.6	2.8
$\lambda_c/\xi_c$	650 ?	470	410

TABLE 7.1 –  $2H\text{-NbS}_2$  : paramètres de la supraconductivité calculés à partir de  $H_{c2}$  et  $H_{c1}$  extrapolés à température nulle. Un tiret "–" indique que la valeur est identique à celle située dans la colonne immédiatement à gauche. La première colonne correspond à l'analyse brute des données. Les deux colonnes suivantes correspondent à une tentative de réconcilier l'anisotropie  $\Gamma$  de  $\lambda$  et  $\xi$ , en tenant compte de la dépendance en champ de  $\xi$  et de l'incertitude sur  $H_{c1}^c$  à cause de la correction du facteur démagnétisant (voir texte). Dans tous les cas, ces corrections font varier la valeur de  $\lambda$  d'une dizaine de pourcent seulement.

Pour tenter d'estimer la valeur de  $\xi$  à bas champ, nous introduisons un second champ critique effectif  $\tilde{H}_{c2}^{ab}$  en extrapolant linéairement le comportement de  $\gamma$ , à bas champ, jusqu'à sa valeur dans l'état normal :  $\gamma_N$ . Nous estimons ainsi que  $\mu_0 \tilde{H}_{c2}^{ab} \approx 6$  T, dont nous déduisons  $\tilde{H}_{c2}^c = \tilde{H}_{c2}^{ab}/12$  d'après l'extrapolation de l'anisotropie de  $\gamma$  à champ nul (Fig. 7.8b).



Avec ces nouvelles valeurs de  $H_{c2}$ , le calcul précédent conduit aux valeurs exposées dans la seconde colonne de la Tab. 7.1. Le ratio  $\lambda_c/\lambda_{ab}$  vaut approximativement 15, ce qui est un peu plus élevé que la valeur 12 attendue. Cependant, nous avons dû effectuer une importante correction du facteur démagnétisant pour obtenir la valeur de  $H_{c1}^c$ . Cette correction est la plus critiquable. Si nous faisons confiance aux valeurs de  $H_{c2}$ , nous pouvons alors chercher la valeur de  $H_{c1}^c$  telle que les ratios d'anisotropie des  $\xi$  et des  $\lambda$  coïncident à 12. Nous en déduisons alors  $\mu_0 H_{c1}^c = 570$  G (troisième colonne de la Tab. 7.1), au lieu de  $650 \pm 70$  G initialement. Cela correspondrait à une correction sur le facteur démagnétisant de 2.2 au lieu de 2.5.

### Fiabilité de la valeur de $\lambda_{ab}$

Par le jeu de ces vérifications croisées, nous pouvons réconcilier l'anisotropie calculé à partir de  $\lambda$  et à partir de  $\xi$ . Mais, dans tous les cas, l'incidence sur les valeurs de  $\lambda$  est faible et nous sommes donc confiants sur les valeurs finales obtenues.

La valeur de  $\lambda_{ab}$  à température nulle,  $730 \text{ \AA}$ , est plus petite que la valeur de  $1200 \text{ \AA}$  mesurée dans  $2\text{H-NbSe}_2$ . Cette diminution de  $\lambda_{ab}$  pourrait s'expliquer par une augmentation du nombre de porteurs de charge au niveau de Fermi due à l'absence de CDW. En effet la valeur de  $\lambda$  à température nulle ne dépend que des propriétés de la surface de Fermi ( $\lambda^2(0 \text{ K}) \propto m/n$  pour une surface sphérique).

### 7.2.5 Saturation à basse température

Dans l'avant dernière section, j'ai montré l'absence de saturation de  $H_p$  à basse température jusqu'à  $1.5 \text{ K}$ . Très récemment, un système de réfrigération  $^3\text{He}$  permettant de descendre à  $0.3 \text{ K}$  a été installé sur le cryostat dédié aux mesures de micro-sonde Hall. J'ai donc refait des mesures sur l'échantillon 13-C5. Ces mesures semblent bien indiquer la présence d'une saturation.

Les mesures ont été réalisées avec une sonde unique de  $16 \times 16 \mu\text{m}^2$  placée au bord de l'échantillon, et pour  $H$  parallèle à l'axe  $\vec{c}$ . Je rappelle qu'avec ces caractéristiques, l'équivalent du flux total d'un vortex réparti sur la surface d'une sonde, produit une résistance de Hall  $R_H \approx 5 \text{ m}\Omega$  ou  $0.07 \text{ G}$  ou  $0.3 \sqrt{G}$ , et que cela correspond à 5 fois la résolution de la mesure.

Les anciennes et les nouvelles mesures donnent des résultats très proches (Fig. 7.9). Dans les deux cas nous avons retenu la moyenne du critère issu du modèle de Bean et de celui de l'onset pour déterminer  $H_p$ . On constate que la détermination de  $H_p$  est un peu plus délicate dans ces nouvelles mesures. La pente initiale de chaque courbe a été retirée par régression linéaire sur les premiers points, mais les nouvelles mesures présentent une deuxième petite pente à plus haut champ, ce qui décale fortement le critère  $1 \phi_0$  par rapport aux deux autres critères, et je pense donc que le critère  $1 \phi_0$  n'est pas pertinent.

La Fig. 7.10 compare les anciennes mesures avec les nouvelles. Les nouvelles valeurs de  $H_p$  mesurées par les deux autres critères sont toutes très légèrement inférieures aux anciennes mesures. Ce décalage, et la présence d'une deuxième pente, semblent indiquer que la sonde est située plus près du bord de l'échantillon dans les nouvelles mesures. En effet, le piégeage fort fait que  $H_p$  apparaît légèrement plus tôt si l'on est plus près du bord, tandis que la deuxième pente serait due au piégeage des vortex dans les coins de l'échantillon. Ainsi la valeur de  $H_p$  à température nulle est sans doute plus proche de  $255 \text{ G}$  plutôt que de  $260 \text{ G}$ . En revanche, concernant la détermination de  $H_{c1}$ , ceci reste largement dans les barres d'erreur introduites par la correction du facteur démagnétisant.

Malgré ces réserves sur la valeur absolue de  $H_p$  et de  $H_{c1}$ , le comportement de  $H_p$  est qualitativement le même dans toutes les mesures et avec tous les critères. On observe une saturation de  $H_p$  à basse température en dessous de  $1.3 \text{ K}$  environ. Ceci est en accord avec la présence d'un gap supraconducteur ouvert sur toute la surface de Fermi.

## 7.3 Analyse conjointe avec les mesures de longueur de pénétration

Dans la section précédente, j'ai déterminé la dépendance en température de  $H_{c1}$ , ainsi que la valeur absolue de la longueur de pénétration magnétique  $\lambda$  à température nulle. Dans cette section, j'utilise ces résultats, pour analyser conjointement la dépendance en température de  $\lambda$ , mesurée par Diener *et al.*[26] avec l'oscillateur à diode tunnel.



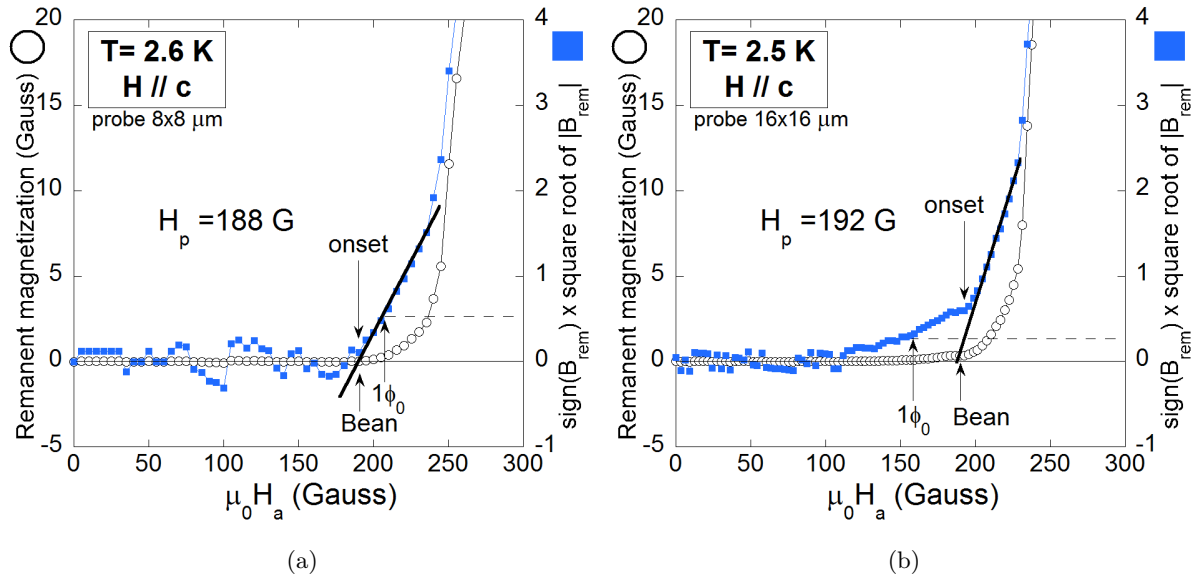


FIGURE 7.9 – Courbes d'aimantation rémanente sur  $2H\text{-NbS}_2$  13-C5 pour  $H$  parallèle à  $\vec{c}$ . Comparaison des anciennes mesures (a) et des nouvelles mesures (b). La pente initiale de chaque courbe a été retirée par régression linéaire sur les premiers points. Mais à plus haut champ, les nouvelles mesures présentent une deuxième pente qui décale fortement le critère  $1\phi_0$  par rapport aux deux autres critères. Pour déterminer  $H_p$ , dans les deux cas, nous avons retenu la moyenne du critère issu du modèle de Bean et de celui de l'onset.

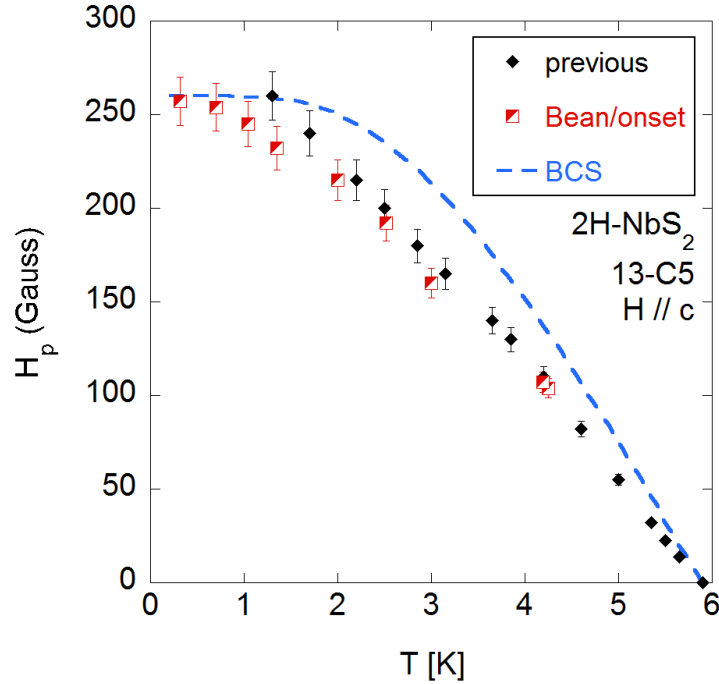


FIGURE 7.10 – Échantillon 13-C5 de  $2H\text{-NbS}_2$  avec  $H$  parallèle à l'axe  $\vec{c}$ . Comparaison des anciennes ("previous") et nouvelles mesures ("Bean/onset") de  $H_p$ , obtenues par la moyenne du critère issu du modèle de Bean et de celui de l'onset. Une saturation semble bien apparaître en dessous de 1.3 K environ.

## Partie basse température

Les mesures de longueur de pénétration magnétique à basse température montrent une dépendance exponentielle en dessous de  $T_c/3$  signalant la présence d'un petit gap supraconducteur ouvert sur toute la surface de Fermi, et d'amplitude  $\Delta = 1.2 k_B T_c$ , [26, Fig.2]. La plus grande échelle d'énergie du gap supraconducteur n'est censée produire un effet qu'à plus haute température. Pour l'observer, nous analysons la dépendance en température de la densité superfluide normalisée  $\rho(T)/\rho_0$ , ce qui nécessite la connaissance du facteur de calibration  $R/\lambda_0 \Delta f_0$ .

$$\frac{\rho(T)}{\rho_0} = \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2(T)} = \frac{1}{\left[1 + \frac{R}{\lambda_0 \Delta f_0} \delta f(T)\right]^2} \quad (7.12)$$

## Calibration de la partie « haute » température

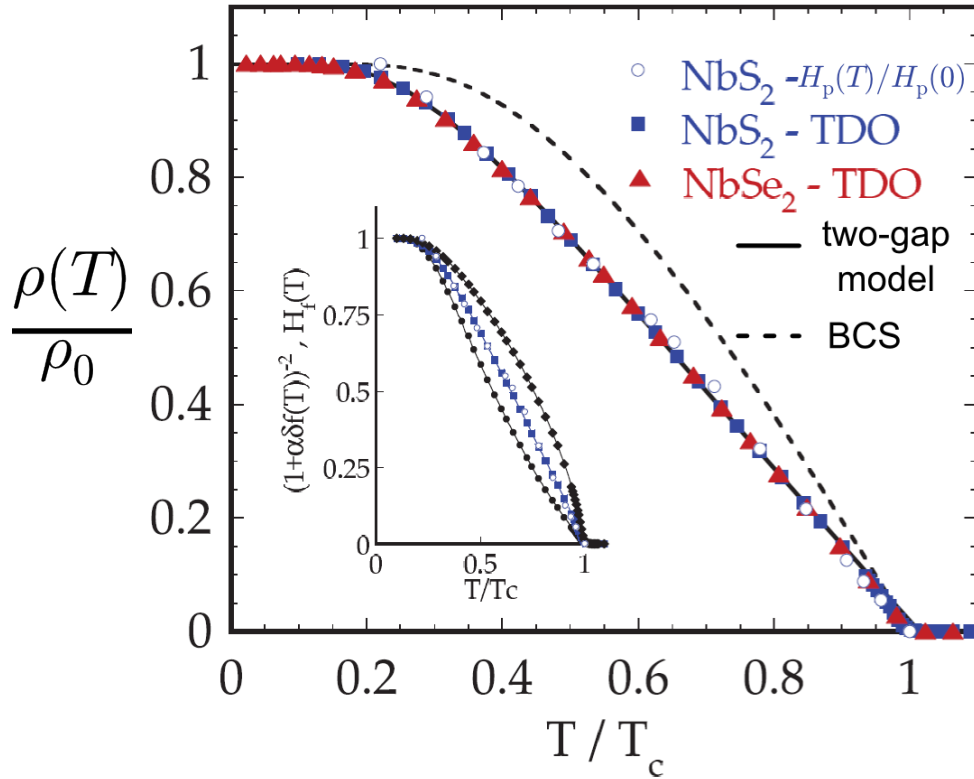


FIGURE 7.11 – Densité superfluide normalisée dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  de  $2H\text{-NbS}_2$ , déduite des mesures par oscillateur à diode tunnel (TDO) avec un facteur de calibration  $R/\lambda_0 \Delta f_0 = 0.02 \text{ Hz}^{-1}$ . Ce dernier a été obtenu par ajustement sur la dépendance en température de  $H_p(T)/H_p(0)$ . Une dépendance en température quasi identique a été précédemment obtenue dans  $2H\text{-NbSe}_2$ . L'erreur relative sur les mesures de TDO est inférieure à la taille des points. Cette dépendance en température peut être décrite par un modèle à deux gaps. (Médaille) Influence du facteur de calibration sur les variations de densité superfluide : les courbes avec  $R/\lambda_0 \Delta f_0$  égal à 0.01, 0.02 et 0.03  $\text{Hz}^{-1}$ , sont représentées respectivement par des losanges, des carrés et des disques pleins. Les disques ouverts représentent  $H_p(T)/H_p(0)$ .

En utilisant les valeurs de  $\lambda_0$  déterminées d'après  $H_{c1}$ , et en estimant le facteur  $R$  d'après les formules semi-analytiques présentées au chapitre 6, nous devrions normalement pouvoir évaluer le facteur de calibration. Cependant, cette approche conduit ici à une variation de la densité superfluide nettement non physique. Nous pensons que ceci provient de l'évaluation du facteur  $R$  : l'application des formules semi-analytiques pour un disque est peut être mal adaptée à la forme de ces échantillons. Ceux-ci ont en effet une forme d'hexagone ou de pyramide tronquée. Deuxièmement, les faces perpendiculaires aux axes  $\vec{a}$  ou  $\vec{b}$  sont très rugueuses, car la structure est lamellaire, ces faces présentent donc une grande surface

effective. Or une surface effective trois fois plus grande que la surface apparente serait suffisante pour expliquer le comportement non physique observé.

En effet, l'essence du calcul de la variation  $\delta\lambda$  à partir de  $\delta f$ , consiste à mesurer la variation de fréquence lorsque le volume occupé par le champ magnétique varie de  $S_{\text{eff}} \times \delta\lambda$ , et à comparer celle-ci à la variation de fréquence  $\Delta f_0$  lorsqu'on extrait l'échantillon, *i.e.* lorsque le volume occupé par le champ magnétique varie du volume total de l'échantillon  $V_{\text{tot}}$ . Il y a alors un problème fondamental si la surface est très rugueuse : le volume total  $V_{\text{tot}} = h.l.e$  n'est pas du tout équivalent à  $S_{\text{eff}}.e$  ou  $S_{\text{eff}}.l$ .

Après les mesures des propriétés supraconductrices, nous avons tenté d'estimer la rugosité des faces lamellaires de l'échantillon 13-C5 de  $2\text{H-NbS}_2$ , pour cela j'ai fait des mesures au MEB avec l'aide de Sébastien Pairis, et à l'AFM avec l'aide de Vincent Bouchiat. Les mesures à l'AFM n'ont pas été concluantes, à cause de la présence de laque argent sur la face que nous avons observée. Les mesures au MEB montrent, en revanche, la présence de lamelles semblant indiquer une rugosité importante (Fig. 7.12a). Elles sont particulièrement visibles dans le coin de l'échantillon qui a été plissé (Fig. 7.12b). Ces images montrent qu'une surface effective trois fois plus grande semble raisonnable. Cependant, en l'absence de la troisième dimension qu'auraient apporté les mesures AFM, nous ne pouvons quantifier exactement cette surface effective.

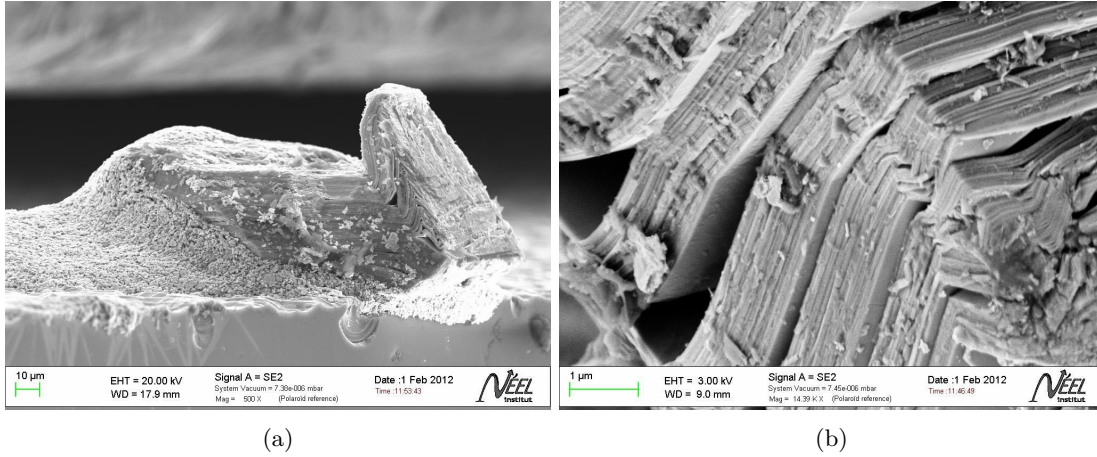


FIGURE 7.12 – (a) Échantillon 13-C5 de  $2\text{H-NbS}_2$  collé à la laque argent sur un wafer de silicium. L'axe  $\vec{c}$  est vertical dans le plan de la photographie. Les lamelles des plans  $(\vec{a}, \vec{b})$  sont clairement visibles. Un coin a été plissé suite à une chute de l'échantillon (postérieure aux mesures). (b) La structure lamellaire apparaît encore plus clairement dans le coin replié.

Notez que cette étude de la rugosité a seulement été menée à des fins de vérifications croisées, car ce n'est pas un problème limitant. Il existe en effet une façon beaucoup plus fiable de déterminer le facteur de calibration  $R/\lambda_0\Delta f_0$ . Pour cela on remarque que  $H_p$  est directement proportionnel à  $H_{c1}$  via le facteur démagnétisant effectif, et que  $H_{c1}$  est lui même proportionnel à  $1/\lambda^2$ . Donc, la dépendance en température de la densité superfluide normalisée  $\rho(T)/\rho_0 = \lambda_0^2/\lambda^2(T)$  devrait varier comme  $H_p(T)/H_p(0)$ .

Nous avons donc cherché une valeur du facteur de calibration qui permettrait de reproduire la dépendance en température de  $H_p$  selon l'axe  $\vec{c}$ . Un excellent accord est obtenu pour  $R/\lambda_0\Delta f_0 = 0.02 \text{ Hz}^{-1}$ . La Fig. 7.11 présente la densité superfluide normalisée obtenue d'après cette procédure.

Ces deux techniques sont donc idéalement complémentaires. Après ajustement du facteur de calibration, les mesures de longueur de pénétration magnétique par l'oscillateur à diode tunnel sont nettement plus précises et détaillées que les mesures de  $H_p$  : l'erreur relative est inférieure à la taille des points de la Fig. 7.11.

### Modèle à deux gaps

Nous avons fait une régression de la densité superfluide normalisée par un modèle à deux gaps. Nous obtenons  $\Delta_1 = 1.05 k_B T_c$  et  $\Delta_2 = 1.8 k_B T_c$  avec un poids relatif  $\omega = 0.5$ . Cette régression est aussi présentée dans la Fig. 7.11.

Ceci est en excellent accord avec les mesures de spectroscopie tunnel qui observent une distribution de gaps présentant deux valeurs principales à  $\Delta_1 = 0.53 \text{ meV} = 6.15 \text{ K} \approx 1 k_B T_c$  et  $\Delta_2 = 0.98 \text{ meV} =$

$10.8 \text{ K} \approx 1.8 k_B T_c$  [41]. Les mesures de chaleur spécifique sont aussi très bien décrites par un modèle à deux gaps :  $\Delta_1 \sim 1.05 \times k_B T_c$  et  $\Delta_2 \sim 2.1 \times k_B T_c$  avec un poids relatif  $\omega \sim 0.6$  [55].

Nos données expérimentales sont donc en bon accord avec un modèle à deux gaps. Cependant, cette conclusion n'est pas exclusive : la dépendance en température peut aussi être décrite par un seul gap anisotrope [55]. Dans les deux cas, ces mesures confirment la présence d'au moins deux échelles d'énergie dans le gap supraconducteur.

## 7.4 Anisotropie de $H_{c2}$

J'ai déterminé la dépendance angulaire du second champ critique sur les échantillons 13-C8 et 13-C5 par des mesures de susceptibilité magnétique locale AC à 5.5 K avec l'aide de Thierry Klein.

Pour l'échantillon 13-C8, nous avons fait des mesures refroidies en champ nul (ZFC) en effectuant, à chaque angle, une rampe montante jusqu'à  $H_{c2}$ , suivi d'une rampe descendante. Pour l'échantillon 13-C5, nous avons fait des mesures refroidies sous champ (FC) en effectuant, à chaque angle, des rampes descendantes en champ magnétique depuis l'état normal ( $H > H_{c2}$ ). Nous déterminons  $H_{c2}$  en relevant l'excitation à laquelle la susceptibilité magnétique s'annule, Fig. 7.13.

Les résultats sont présentés dans la Fig. 7.14. Ils sont en bon accord avec les précédents résultats de [87] obtenus par mesure de résistivité. Des mesures de l'anisotropie ont aussi été publiées récemment dans [122] et par nos collaborateurs [55]. Cependant, j'ai constaté que  $H_{c2}$  dépendait fortement de l'angle du champ appliqué près de l'axe  $\vec{a}$  :  $2^\circ$  d'écart correspondent déjà à 10% de variations. J'ai donc porté une attention très particulière aux angles en réalisant des mesures avec une précision de  $0.1^\circ$  au voisinage de l'axe  $\vec{a}$ . Ceci a été atteint en suivant le signal d'une sonde Hall placée quasi parallèlement à la direction du champ appliqué. Cette forte dépendance angulaire explique peut-être la dispersion des résultats précédents [55, 87, 122]. D'autre part, contrairement à [87], il nous semble que la dépendance angulaire dévie de façon significative du modèle de Ginzburg-Landau anisotrope :

$$H_{c2}(\theta) = \frac{H_{c2}^{ab}}{\sqrt{\sin^2(\theta) + \frac{m_c}{m_{ab}} \cos^2(\theta)}} \quad (7.13)$$

$$\frac{m_c}{m_{ab}} = \left( \frac{H_{c2}^{ab}}{H_{c2}^c} \right)^2 = 67 \pm 4 \quad (7.14)$$

La courbe expérimentale semble systématiquement en dessous de la courbe de Ginzburg-Landau anisotrope. Une telle déviation est attendue dans le cas de supraconductivité à deux gaps. L'amplitude de ce phénomène est faible, mais comparable à ce qui est observé dans  $\text{MgB}_2$  [92]. Finalement, en prenant comme référence les mesures de chaleur spécifique nous mesurons le ratio suivant d'anisotropie de  $H_{c2}$

$$\frac{H_{c2}^{ab}}{H_{c2}^c} = 8.2 \pm 0.2 \quad (7.15)$$

Par ailleurs, les mesures de la susceptibilité magnétique locale mettent en évidence un pic très fin ( $\approx 1^\circ$ ) dans la dépendance angulaire de  $H_{c2}$  autour de l'axe  $\vec{a}$ . Nous soupçonnions que ceci soit une trace de supraconductivité de surface. Pour le vérifier, j'ai effectué une mesure indépendante de la dépendance angulaire de  $H_{c2}$  dans l'échantillon 13-C5 à 5.5 K, en faisant des mesures de chaleur spécifique AC sous la direction de Christophe Marcenat. Le dispositif et la procédure de mesure sont succinctement décrits dans l'annexe 6.4.2. Le résultat des mesures est aussi présenté dans la Fig. 7.14. Comme nous n'observons pas de pic dans les mesures "bulk" de chaleur spécifique AC, cela semble donc bien indiquer la présence de supraconductivité de surface.

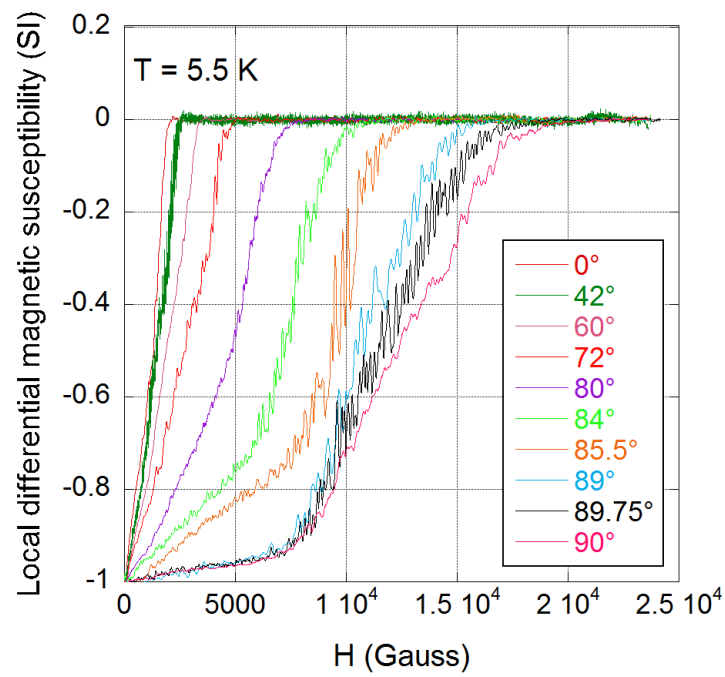


FIGURE 7.13 –  $2H\text{-NbS}_2$ , 13-C5 : susceptibilité magnétique différentielle locale mesurée sur la sonde 7, pour différents angles de l'excitation  $H_{DC}$  (légende :  $0^\circ$  correspond à  $H_{DC}$  parallèle à  $\vec{c}$ ). L'échantillon est posé à plat sur le réseau de sondes,  $H_{AC}$  est toujours parallèle à l'axe  $\vec{c}$ , son amplitude est de 1 G.

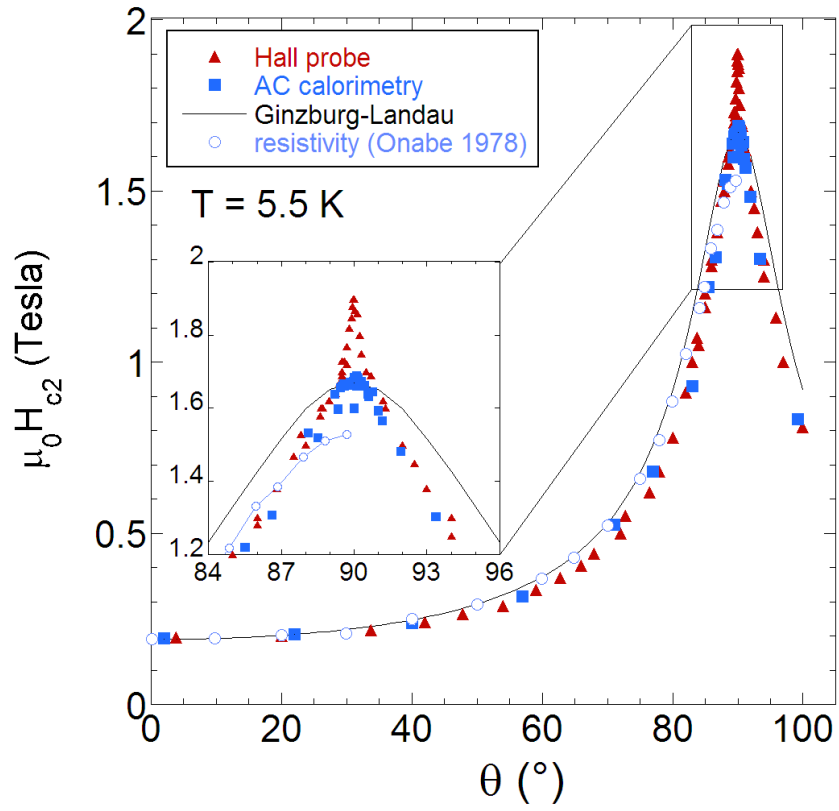


FIGURE 7.14 – Anisotropie du second champ critique déterminée via la susceptibilité magnétique différentielle locale et par la chaleur spécifique AC (mesure "bulk"). Ces résultats sont en accord avec les précédents résultats de résistivité [87].  $0^\circ$  correspond à  $H_{DC}$  appliquée selon l'axe  $\vec{c}$ . (Médaille) Pic observé seulement dans les mesures locales et non dans les mesures "bulk", suggérant la présence de supraconductivité de surface.

## 7.5 Conclusion

J'ai mesuré le champ de première pénétration selon les axes  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$  dans deux échantillons de 2H-NbS<sub>2</sub>. La dépendance en température dévie du modèle BCS couplage faible dans les deux directions, et aucune saturation n'apparaît jusqu'à 1.5 K. En supposant que  $H_p$  sature en dessous de 1.5 K, et en corrigeant l'effet démagnétisant, j'en ai déduit les valeurs à température nulle du premier champ critique  $H_{c1}$ , selon les directions  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$  :  $H_{c1}^{ab}(0\text{ K}) = 110 \pm 10\text{ G}$ ,  $H_{c1}^c(0\text{ K}) = 650 \pm 70\text{ G}$ . À partir de ces valeurs, nous calculons la longueur de pénétration magnétique à température nulle. Nous obtenons  $\lambda_{ab} = 730 \pm 100\text{ Å}$ , et  $\lambda_c = 8800 \pm 900\text{ Å}$ , soit une anisotropie de 12.

J'ai ensuite fait de nouvelles mesures de  $H_p$  selon l'axe  $\vec{c}$ , jusqu'à 0.32 K. L'analyse de ces nouvelles mesures à basse température est un peu plus délicate. En se restreignant au critère issu du modèle de Bean et à celui de l'onset, on retrouve quasi quantitativement les résultats précédents. Nous observons bien une saturation de  $H_p$  en dessous de 1.3 K environ. Ces mesures à basse température restent préliminaires, et des mesures complémentaires avec un réseau de sonde pourraient conforter un peu plus la valeur de  $H_p$ . Il faudrait aussi effectuer les mêmes mesures selon l'axe  $\vec{a}$ .

Finalement, j'ai mesuré la dépendance angulaire du second champ critique de 2H-NbS<sub>2</sub>, par mesure de susceptibilité magnétique AC et par mesure de chaleur spécifique AC, avec une sensibilité de 0.1° lorsque l'excitation magnétique est presque parallèle au plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ . Ces mesures mettent en évidence la forte dépendance angulaire de  $H_{c2}$  au voisinage du plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ , ce qui pourrait expliquer la dispersion des résultats publiés dans la littérature. De plus ces mesures montrent la présence de supraconductivité de surface.

Par une analyse détaillée des champs critiques de 2H-NbS<sub>2</sub>, nous avons confirmé la présence de deux échelles d'énergie dans le gap supraconducteur de 2H-NbS<sub>2</sub>. Ceci confirme que la présence d'au moins deux échelles d'énergie dans le gap supraconducteur n'est pas directement reliée à la présence d'une CDW. De façon indirecte, nous proposons donc que les propriétés supraconductrices exotiques de 2H-NbSe<sub>2</sub> ne soient pas directement liées à la présence de la CDW.

# Chapitre 8

## Lu<sub>5</sub>Ir<sub>4</sub>Si<sub>10</sub>

Dans les chapitres précédents, j'ai tenté d'éclaircir le rôle de la présence d'une CDW sur les propriétés supraconductrices. Pour cela, nous avons principalement réalisé une étude comparative des spécificités de la supraconductivité et du spectre de phonon dans les dichalcogénures 2H-NbS<sub>2</sub> et 2H-NbSe<sub>2</sub>. Parallèlement, notre stratégie a consisté à essayer de déterminer si cette particularité était propre aux dichalcogénures, ou si, au contraire, elle était générale aux composés proches d'une onde de densité de charge.

C'est la raison pour laquelle nous avons étudié le composé intermétallique Lu<sub>5</sub>Ir<sub>4</sub>Si<sub>10</sub>. Ce composé est supraconducteur à pression ambiante, en dessous de  $T_c = 4$  K, et il présente une CDW en dessous de  $T_{CDW} = 77$  K. Sous pression, au-dessus de 2.0 GPa, la CDW disparaît tandis que, simultanément, la  $T_c$  saute de 6 K à 9 K. Comme nous l'avons évoqué en introduction (section 1.4) la CDW de Lu<sub>5</sub>Ir<sub>4</sub>Si<sub>10</sub> est différente de celles des dichalcogénures : 1D, commensurée, et impliquant de 10 à 30% des porteurs de charge selon les estimations. Afin de pouvoir comparer Lu<sub>5</sub>Ir<sub>4</sub>Si<sub>10</sub> avec les dichalcogénures, un certain nombre de questions n'ont cependant pas encore reçu de réponse dans la littérature :

- l'ordre de la transition est controversé : premier ou second ordre ?
- comment évolue le vecteur d'onde de la CDW en pression/température ? Est-elle toujours commensurée avec le réseau ?
- la supraconductivité est-elle de type BCS couplage faible s-wave ?

Dans ce chapitre, après une présentation des échantillons de Lu<sub>5</sub>Ir<sub>4</sub>Si<sub>10</sub>, je montre l'existence d'une hysteresis complète en température à la transition CDW, confirmant la nature premier ordre. Ensuite, je présente les études de diffraction X sous pression et à basse température qui semblent montrer une CDW constituée de deux périodicités. Enfin, dans la dernière partie, je montre que les mesures de longueur de pénétration magnétique, dans Lu<sub>5</sub>Ir<sub>4</sub>Si<sub>10</sub>, sont en bon accord avec un modèle BCS en couplage faible, contrairement aux dichalcogénures.

### 8.1 Échantillons

#### 8.1.1 Synthèse

J'ai utilisé des monocristaux synthétisés au laboratoire par C. Opagiste, en collaboration avec le Pôle Cristaux Massifs, par une technique de type Czochralski. Au préalable, un mélange stoechiométrique polycristallin est préparé à partir des éléments de haute pureté : 99.96% pour le lutécium (Ames Lab.), 99.9% pour l'iridium (AlfaAesar) et 99.9999% pour le silicium. Pour cela on utilise un four à induction avec un creuset en cuivre et sous atmosphère d'argon. La perte de masse est inférieure à 0.1% lors de cette étape.

Après solidification, le mélange polycristallin est placé dans un dispositif de type Czochralski. Il consiste en un creuset en cuivre, refroidi à l'eau et sous atmosphère d'argon, dans lequel trois pointes sous hautes tensions (tri-arc) créent un plasma d'argon. Le plasma à haute température fait fondre le mélange.

On approche alors une fine tige, au bout de laquelle un germe (obtenu lors d'un précédent tirage) est fixé. Le germe est descendu jusqu'à ce qu'il soit en contact avec le liquide pour initier la cristallisation. La tige est ensuite remontée très lentement en tournant, à raison de quelques millimètres par heure et de quelques tours par minute [4]. Ceci conduit le liquide à se solidifier sous la pointe de la tige tout en



conservant la phase cristallographique du germe. On peut ainsi obtenir un monocristal cylindrique d'environ 5 mm de diamètre et 1 cm de longueur. Ces dimensions sont limitées par la taille et les performances du dispositif de tirage. Une fois les barreaux obtenus, des monocristaux peuvent en être extraits avec des géométries précises et une orientation cristalline parfaitement définie. Finalement, un recuit sous ultra vide de 7 jours à 900 °C est réalisé, dans le but d'améliorer les propriétés physiques des échantillons.

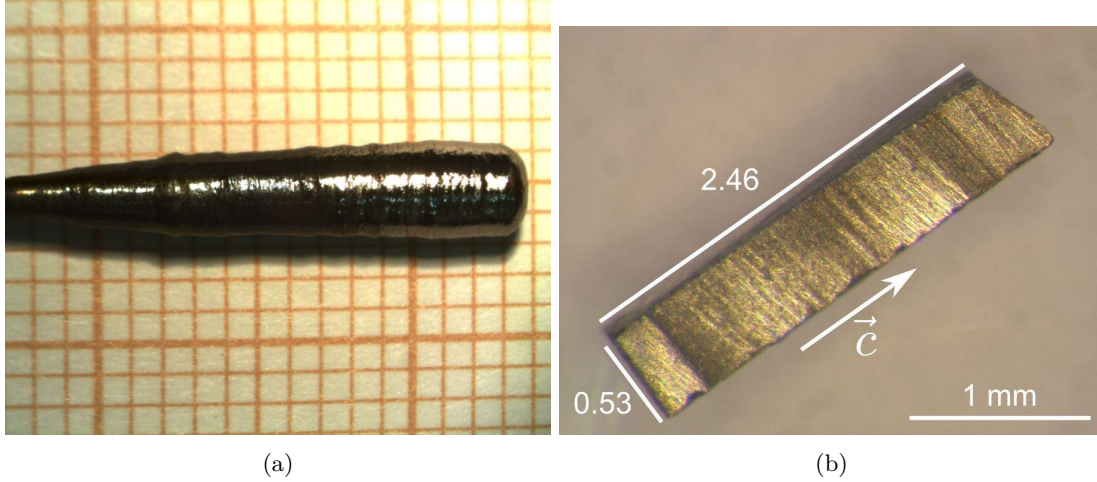


FIGURE 8.1 – (a) Monocristal centimétrique de  $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$  obtenu par tirage Czochralski. (b) Barreau  $n^\circ\text{Ta\_c}$  découpé selon l'axe  $\vec{c}$ .

Nous avons également utilisé, pour cette étude, des échantillons synthétisés par une deuxième technique. Une croissance d'aiguilles (ou « whiskers » en anglais) se produit spontanément à la surface du mélange polycristallin, lorsque celui-ci est refroidi rapidement en une fraction de seconde. Contrairement aux barreaux, nous avons observé que le recuit n'avait pas d'effet majeur sur les whiskers.

### 8.1.2 Caractérisations structurales et physiques

J'ai contribué à la caractérisation des échantillons en réalisant des mesures de résistivité à basse et haute température. J'ai aussi participé aux mesures sur un SQUID commercial de marque Quantum Design, dont je mentionnerai quelques résultats dans le texte. Les échantillons étant très nombreux, deux tableaux récapitulatifs se trouvent à la fin de cette section, Tab. 8.2 et 8.3.

Dans la sous-section suivante, je présente succinctement les dispositifs expérimentaux que j'ai utilisés pour effectuer ces caractérisations. Pour ne pas alourdir les chapitres techniques, et comme il s'agit de dispositifs relativement standards, j'ai préféré les présenter ici. Les résultats sont exposés juste après.

#### Mesures de résistivité

Les mesures de résistivité ont été réalisées par la technique 4 fils. Les fils de mesure sont en cuivre et forment une paire torsadée avec les fils de courant, et une paire torsadée avec les fils de tension. Les échantillons ont une résistance typique de quelques mΩ. Les résistances de contact varient de quelques Ω à une dizaine d'Ohms.

Les dépendances en température ont été mesurées avec trois appareils construits au laboratoire :

1. un cryostat  $^3\text{He}$  pompé (0.4–300 K)
2. un cryostat  $^4\text{He}$  (4.2–300 K)
3. un four à lampe halogène, sous flux d'argon (25–700 °C)

Dans le premier cryostat, la résistance est mesurée avec un module TRMC2 développé au service électronique de l'Institut Néel. Sa précision est excellente (meilleure que 0.1%). Le courant imposé dans l'échantillon est limité à 8 mA au maximum.

Dans le four et le second cryostat, la résistance est mesurée avec un nanovoltmètre Keithley 2182A associé à une source de courant Keithley 6220. Ceci permet des mesures DC en imposant un courant de 0 à 100 mA.

Les contacts sont réalisés avec de la laque argent ou platine. Lorsque les résistances de contact étaient trop élevées, nous avons appliqué une rétropulvérisation pour nettoyer la surface, suivie d'une pulvérisation cathodique de quatre contacts en platine avec un masque. Ceci permettait d'obtenir des résistances de contact de quelques Ohms. Le contact thermique est assuré en collant l'échantillon sur une fine feuille de Kapton ou de mica. Ces feuilles sont elles-mêmes posées sur une plaque de cuivre dont on mesure la température à l'aide d'un thermomètre de type Cernox ou d'une résistance au germanium à basse température, d'une résistance de platine pour les températures intermédiaires, et d'un thermocouple pour les hautes températures.

### 8.1.3 Caractérisation des whiskers

Nous avons publié une étude complète sur les caractéristiques structurales et sur la morphologie des whiskers [89]. Les observations au MEB montrent une forme régulière de section typique  $15 \times 60 \mu\text{m}^2$  et de longueur pouvant atteindre  $1.5 \text{ mm}$  (Fig. 8.2). L'orientation cristallographique de ces whiskers

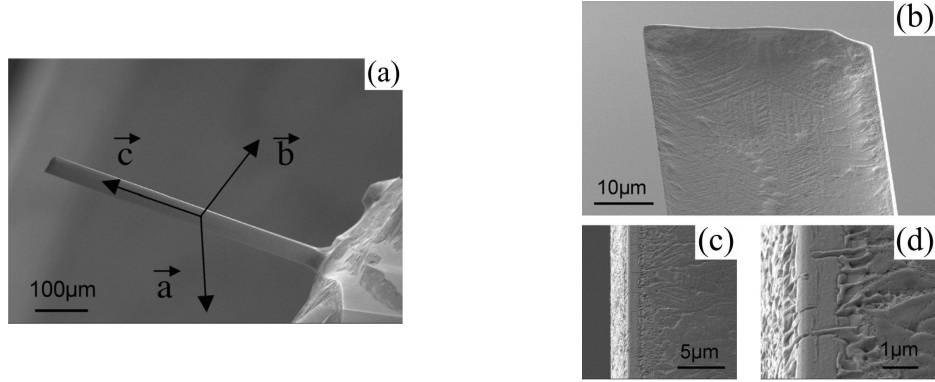


FIGURE 8.2 – (a) Image MEB présentant les dimensions et l'orientation cristallographique d'une whisker. (b) Détail de l'extrémité d'une whisker, montrant des signes d'une croissance en chevrons ainsi que des angles marqués (c et d).

a été déterminée par la méthode de Laue basée sur la diffraction des rayons X. Elle révèle que les whiskers croissent selon l'axe  $\vec{c}$  et que les faces latérales sont orientées selon la direction cristalline (110). Des mesures de mosaïcité, réalisées à l'ESRF, selon les directions (110) et (001) ont donné des valeurs inférieures à  $0.15^\circ$ , soulignant l'homogénéité et l'excellente qualité de ces whiskers. L'affinement complet de la structure a été effectué : la structure est tétragonale, de groupe d'espace  $P4/mbm$  et les paramètres de maille de la maille élémentaire sont  $a = 12.484(1) \text{ \AA}$  et  $c = 4.190(2) \text{ \AA}$ . Le détail des positions atomiques est fourni dans la table 8.1. Ces résultats sont très proches de ceux obtenus par Becker *et al.*[4] sur un monocristal synthétisé par une technique de type Czochralski.

Atome	site Wyckoff	X	Y	Z	$U_{iso} (\text{\AA}^2)$
Ir	8i	0.01881(2)	0.24559(2)	0	0.00530(5)
Lu1	2a	0	0	0	0.00691(8)
Lu2	4h	0.17411(2)	0.32589(2)	0.5	0.00760(6)
Lu3	4h	-0.11531(2)	0.38469(2)	0.5	0.00815(6)
Si1	4g	0.0663(2)	0.4337(2)	0	0.0064(4)
Si2	8i	0.2000(2)	0.1650(2)	0	0.0095(4)
Si3	8j	0.0035(2)	0.1564(2)	0.5	0.0157(5)

TABLE 8.1 – Positions atomiques et paramètres de déplacements isotropiques de  $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$ . Groupe d'espace  $P4/mbm$ , paramètres de la cellule unité  $a = 12.484(1) \text{ \AA}$  et  $c = 4.190(2) \text{ \AA}$ .

J'ai effectué des mesures de résistivité de 300 à 2 K le long de la dimension la plus grande des whiskers (axe  $\vec{c}$ ). La dépendance en température (Fig.8.3a) est quantitativement en accord avec les mesures de résistivité le long de l'axe  $\vec{c}$  sur les cristaux synthétisés par une technique de type Czochralski [4].

En dessous de  $T_{\text{CDW}} = 76.6 \text{ K}$ , une augmentation soudaine de 30% de la résistivité marque la transition CDW. À basse température, Fig. 8.3b, une transition supraconductrice est mesurée à 4.1 K (critère 50%

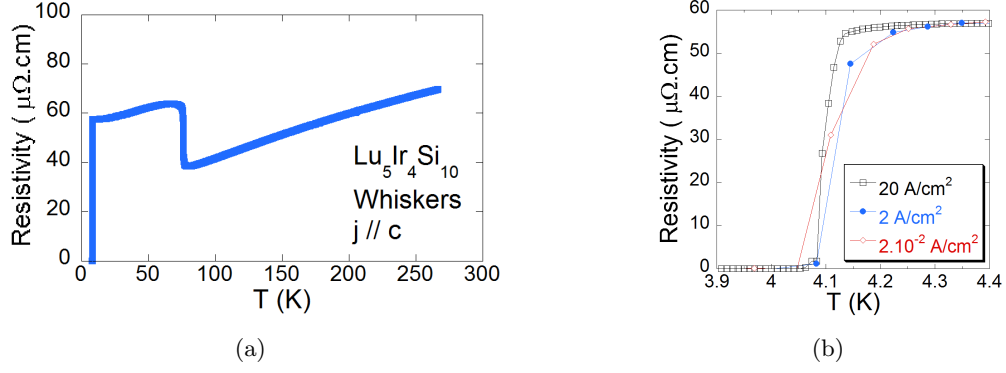


FIGURE 8.3 – (a) Dépendance en température de la résistivité électrique le long de l'axe  $\vec{c}$  de la whisker W1 pour une densité de courant de  $20 \text{ A/cm}^2$ . (b) Zoom sur la transition supraconductrice à  $4.1 \text{ K}$ .

de la résistivité résiduelle) sur  $35 \text{ mK}$  de large (critère 10-90% de la résistivité résiduelle). Cette faible largeur de transition est le signe d'une très bonne homogénéité. Aucune différence n'a été observée pour des densités de courant allant de  $0.02$  à  $20 \text{ A/cm}^2$ .

Les whiskers sont donc des cristaux d'excellente qualité. Pour toutes les mesures où cela a été possible, à savoir, longueur de pénétration magnétique et diffraction des rayons X à l'ESRF, nous avons plutôt utilisé ces whiskers. En revanche, pour les mesures de  $H_{c1}$  et d'aimantation, qui nécessitent une taille plus importante, nous avons travaillé sur des monocristaux synthétisés par tirage Czochralski.

#### 8.1.4 Caractérisation du premier lot de barreaux

Le résultat d'un tirage par la technique Czochralski est présenté Fig. 8.1a. Après orientation cristalline par la méthode de Laue, le monocristal est découpé à la scie à fil suivant les deux axes cristallographiques principaux  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$ . Nous avons ensuite effectué des mesures de résistivité de  $300$  à  $2 \text{ K}$  sur ces barreaux.

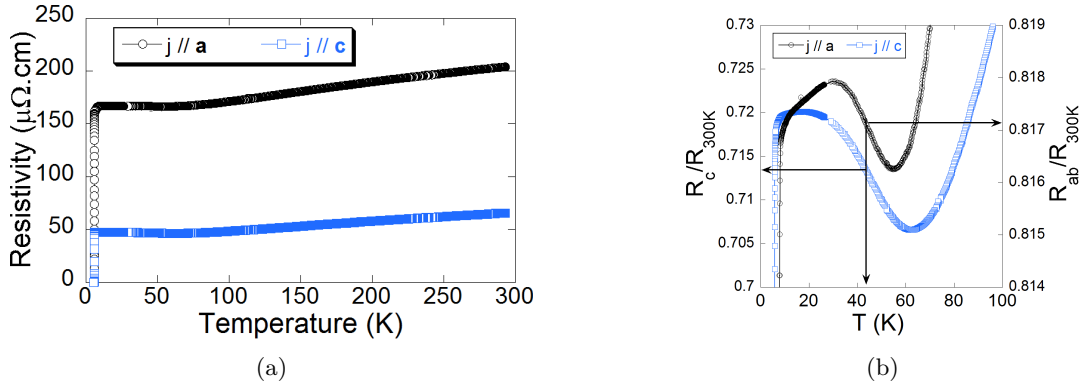


FIGURE 8.4 – Premier lot d'échantillons de  $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$  ( $Ta\_a$  et  $Ta\_c$ ).

(a) Dépendance en température de la résistivité électrique pour une densité de courant de  $0.5 \text{ A/cm}^2$ . La CDW n'est pas visible à cause d'une pollution au tantale.

(b) Zoom sur la partie basse température : une trace du saut de résistivité de la CDW semble persister autour de  $45 \text{ K}$  (critère 50%).

#### Influence d'une contamination au tantale

Le premier lot d'échantillons mesurés ne présente pas la transition CDW caractéristique dans la dépendance en température de la résistivité (Fig. 8.4a). Un saut de résistivité d'environ  $0.1\%$  persiste cependant autour de  $45 \text{ K}$  (Fig. 8.4b). D'autre part, sur la figure 8.5b, on voit que l'échantillon découpé selon l'axe  $\vec{c}$  est supraconducteur en dessous de  $T_c = 5.7 \text{ K}$  avec une largeur de transition de  $50 \text{ mK}$ , semblant témoigner d'une bonne homogénéité. L'échantillon découpé selon l'axe  $\vec{a}$  (Fig. 8.5a) est supraconducteur en

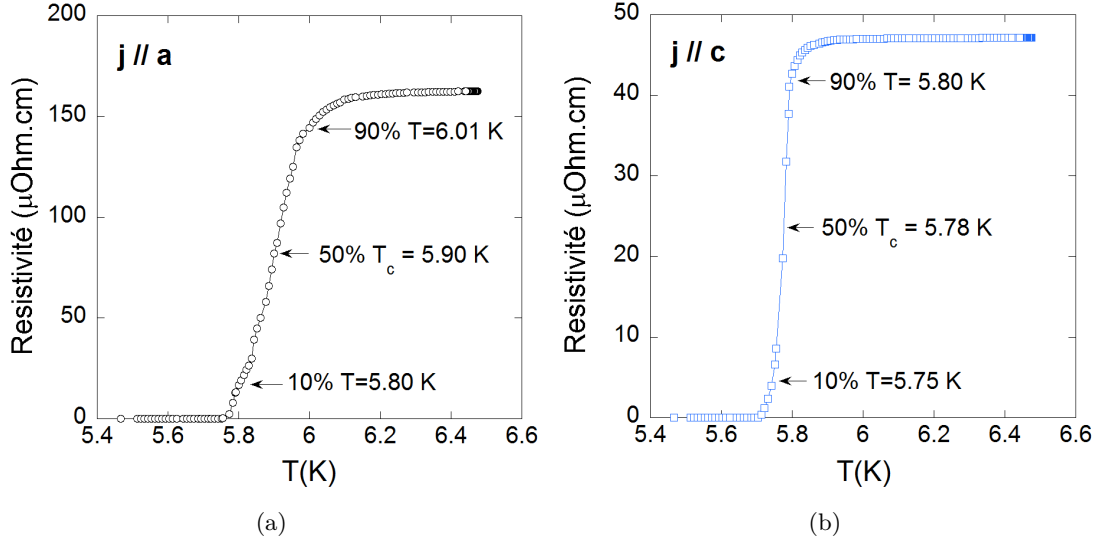


FIGURE 8.5 – Premier lot d'échantillons de  $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$ , zoom sur la transition supraconductrice. (a) Barreau découpé selon l'axe  $\vec{a}$  ( $T_{a\_a}$ ). (b) Barreau découpé selon l'axe  $\vec{c}$  ( $T_{a\_c}$ ).

dessous de  $T_c = 5.9$  K avec une largeur de transition de 200 mK. À l'exception de Tamegai *et al.* [116] dont les résultats sont très similaires, dans le reste de la littérature [4, 111, 139], la température de transition est plutôt de l'ordre de 3.7 – 4.0 K. Après analyse au MEB, il s'est avéré que ces échantillons présentaient des inclusions de tantale pur, de quelques dizaines de nanomètres de diamètre, réparties uniformément dans tout le matériau. Nous avons déterminé l'origine de cette contamination : elle provient du lutécium utilisé pour la synthèse qui contenait environ 2% de tantale<sup>1</sup>.

Mais ces échantillons procurent des résultats tout à fait pertinents. D'une part, nous pensons qu'une contamination similaire pourrait éventuellement expliquer les résultats de Tamegai *et al.* [116] qui sont très différents du reste de la littérature. D'autre part, dans ce composé, il est bien connu que le dopage à hauteur de quelques pour cent [97, 111, 139], ou l'application d'une pression de quelques kilobars, peuvent supprimer la CDW et augmenter notablement la température critique. Or nous observons un phénomène similaire ici. Cela pourrait être dû à un effet de dopage au tantale. Mais, comme l'analyse MEB montre que le tantale forme des inclusions, ce phénomène pourrait aussi être dû aux contraintes internes induites par ces inclusions. Dans tous les cas, la suppression de la CDW est accompagnée d'une augmentation de  $T_c$ , ce qui semble indiquer que la supraconductivité et la CDW sont en compétition, en accord avec les études précédentes.

### 8.1.5 Caractérisation du second lot de barreaux

#### Mesures de résistivité

Dans le second lot d'échantillons, sans contamination au tantale, la CDW est bien visible en dessous de 77 K et selon les deux directions cristallographiques (Fig. 8.6). Cette valeur est légèrement inférieure à la valeur de 80 – 83 K publiée dans la littérature [4, 64, 111]. En revanche, un élément nouveau est la présence d'une hysteresis en température, je reviendrai sur ce point dans la section suivante.

Concernant les propriétés supraconductrices, la  $T_c$  est d'environ 4.6 K selon l'axe  $\vec{c}$ , avec  $\Delta T_c = 150$  mK, pour une densité de courant de 0.5 A/cm<sup>2</sup>. Selon l'axe  $\vec{a}$ , la  $T_c$  est d'environ 6.0 K avec  $\Delta T_c = 1.1$  K. Mais je constate que la température critique dépend fortement de la densité de courant :  $T_c$  diminue lorsque la densité de courant augmente (Fig. 8.7). Ce phénomène ne peut pas être expliqué par un effet d'échauffement local de l'échantillon dû au courant de mesure, car les courbes se superposent exactement à la montée et à la descente en température. De plus, lors des mesures de résistivité sur les whiskers, la puissance dissipée par effet joule était plus grande, or je n'ai pas observé d'effet d'échauffement, ni de dépendance en densité de courant (Fig. 8.3b).

1. Le lutécium Alfa Aesar 99.9% REO, incluant environ 2% de tantale, a été confondu, bien involontairement, avec le lutécium 99.96% de Ames Lab. Mais comme on peut le constater ici : en Science, c'est souvent de l'imprévu que naissent des résultats intéressants !

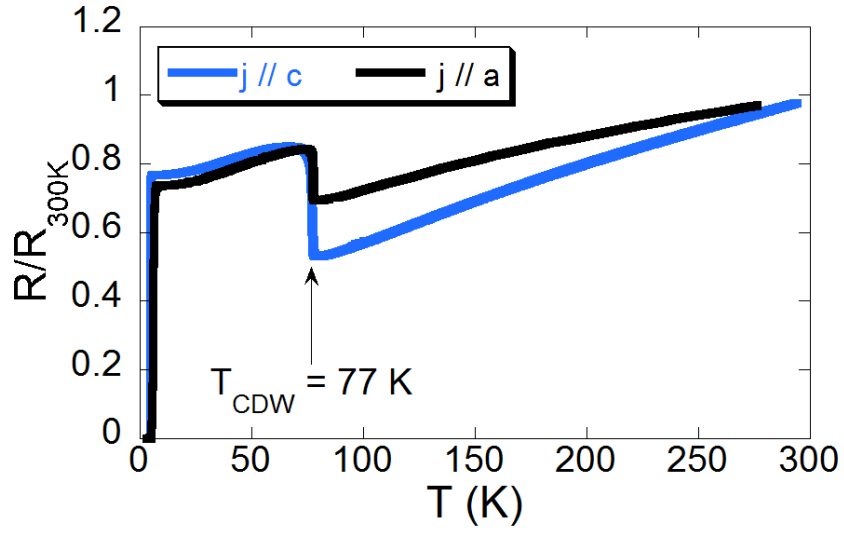


FIGURE 8.6 – Dépendance en température de la résistivité électrique des barreaux II (axe  $\vec{c}$ ) et VI (axe  $\vec{a}$ ), pour une densité de courant de  $0.5 \text{ A/cm}^2$ . La CDW est bien visible autour de  $77 \text{ K}$ .

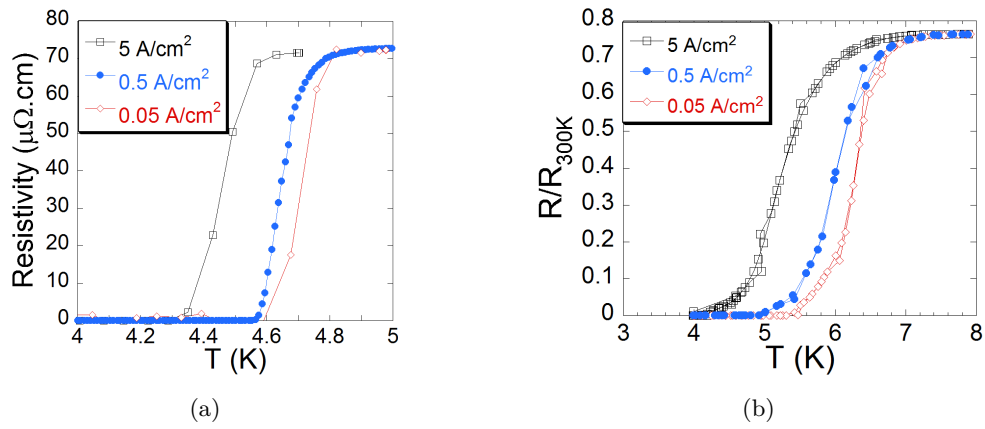


FIGURE 8.7 – Second lot d'échantillons de  $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$ , sans pollution au tantale.

(a) Zoom sur la transition supraconductrice dans le barreau II orienté selon l'axe  $\vec{c}$ . ( $I = 1 \text{ mA}$  correspond à  $j \approx 0.5 \text{ A/cm}^2$ )

(b) Zoom sur la transition supraconductrice dans le barreau VI orienté selon l'axe  $\vec{a}$ . ( $I = 1 \text{ mA}$  correspond à  $j \approx 0.5 \text{ A/cm}^2$ )

## Mesures d'aimantation et de chaleur spécifique

Simultanément, nous avons effectué des mesures d'aimantation sur un SQUID commercial de marque Quantum Design. Ces mesures sondent plutôt<sup>2</sup> le volume de l'échantillon (« bulk »). Elles ne détectent la transition que si une fraction non négligeable du volume de l'échantillon devient supraconductrice.

Les résultats des mesures SQUID sont présentés dans la Tab 8.3. Contrairement aux mesures de résistivité, j'observe que les échantillons deviennent diamagnétiques en dessous de 3.8 K, proche de la valeur de la littérature, avec des largeurs de transition de l'ordre de 200 mK. Les mesures de chaleur spécifique [68], sur le même lot d'échantillons, conduisent à un résultat similaire avec une température critique de 3.75 K et une largeur de transition de 120 mK. Enfin, notez que les mesures de longueur de pénétration magnétique présentées un peu plus loin indiquent aussi une  $T_c$  proche de 3.75 K.

Les  $T_c$  mesurées en résistivité sont donc supérieures aux  $T_c$  mesurées par les techniques sensibles au volume. Par ailleurs, les transitions mesurées en résistivité sont élargies et la  $T_c$  mesurée dépend fortement de la densité de courant. Comme cet effet ne peut être expliqué par un phénomène d'échauffement, je suggère donc que ceci soit plutôt dû à un phénomène de percolation d'un chemin supraconducteur. Ceci expliquerait naturellement la différence de  $T_c$  mesurée entre les sondes en volume et la résistivité.

De plus, comme les  $T_c$  mesurées selon les deux axes en résistivité<sup>3</sup> sont différentes, je suggère que ces chemins de percolation soient orientés préférentiellement selon l'axe  $\vec{a}$ . Ceci pourrait éventuellement être lié à la CDW : par analogie avec les effets de la pression, dans certaines zones de l'échantillon, les contraintes internes pourraient affaiblir la CDW au profit de la supraconductivité. Un phénomène similaire de ségrégation spatiale est observé en appliquant de la pression sur certains supraconducteurs organiques [104].

### 8.1.6 Conclusion

La caractérisation des échantillons nous a donc appris que :

- le premier lot d'échantillons avait subi une contamination au tantale. Que ce soit par un effet de dopage ou des contraintes internes, ces échantillons présentent une CDW très affaiblie ( $T_{CDW} = 45$  K,  $\Delta\rho/\rho \approx 0.1\%$ ) et une  $T_c$  plus élevée (6 K), en accord qualitatif avec la littérature [139] sur les effets du dopage ou de la pression dans ce composé.
- le second lot de barreaux, sans tantale, présentent une homogénéité moyenne avec probablement un phénomène de percolation, préférentiellement selon l'axe  $\vec{a}$ . La  $T_c$  mesurée par les sondes sensibles au volume est malgré tout très proche des valeurs de la littérature (3.8 K), et les largeurs de transition sont de l'ordre de 100 à 200 mK. La  $T_{CDW}$  est de 77 K, *i.e.* très légèrement plus faible que la littérature.
- les whiskers présentent une très bonne homogénéité et une  $T_c$  très proche des valeurs de la littérature (4.0 K). Cette transition ne dépend pas de la densité de courant et sa largeur est de 50 mK. La  $T_{CDW}$  est aussi de 77 K. Nous avons utilisé ces échantillons à chaque fois que l'expérience le permettait.

Le lecteur aura sans doute remarqué que la valeur de  $T_{CDW}$  dépend du sens de la rampe en température dans le tableau récapitulatif 8.3. Dans la section suivante, j'examine en détail cette hystérèse en température.

## 8.2 Une transition onde de densité de charge du 1<sup>er</sup> ordre

Comme évoqué dans la section 1.4, dans ce composé, l'ordre de la transition CDW est controversé. Dans les mesures de résistivité, en dessous de 77 K, une augmentation soudaine de 30% de la résistivité témoigne de la réduction de la densité d'état au niveau de Fermi induite par l'apparition de la CDW. De plus, ce saut s'accompagne d'un pic de chaleur spécifique [4]. Mais ces deux faits ne sont pas suffisants pour discriminer entre une transition du premier ou du second ordre. En revanche, la présence d'une hystérèse est une caractéristique des transitions du premier ordre. Dans le composé isostructural  $\text{Lu}_5\text{Rh}_4\text{Si}_{10}$ , une

---

2. Cette affirmation doit être modérée car la présence d'une couche supraconductrice, en surface seulement, pourrait aussi produire un signal mesurable.

3. Sur des échantillons différents mais provenant du même tirage. Je retrouve cette « différence de  $T_c$  » selon les deux axes dans toutes les mesures de résistivité (Tab 8.3). Dans la littérature, les données de Becker *et al.* montrent une  $T_c$  quasi identique selon les deux axes [4, Fig. 2], d'autre part Tamegai *et al.* [116], Jung *et al.* [54], Singh *et al.* [111] mentionnent seulement les mesures selon un axe.

N°	Axe	Taille : $\vec{a} \times \vec{b} \times \vec{c}$ (contacts)	Masse	Mesures
Ta_a	// $\vec{a}$	$2.90 \times 0.41 \times 0.43 \text{ mm}^3$ (1.3 mm)	5.04 mg	$\rho_{ab}$
Ta_c	// $\vec{c}$	$0.30 \times 0.53 \times 2.55 \text{ mm}^3$ (1.4 mm)	4.04 mg	$\rho_c$
W1	// $\vec{c}$	$1.62 \times 0.15 \times 0.03 \text{ mm}^3$ (0.9 mm)	–	$\rho_c$
W3	// $\vec{c}$	$0.73 \times 0.085 \times 0.025 \text{ mm}^3$	–	$\lambda_{ab}$
W5	// $\vec{c}$	$1.7 \times 0.055 \times 0.015 \text{ mm}^3$ (0.3 mm)	–	$\rho_c$
II	// $\vec{c}$	$0.36 \times 0.46 \times 1.75 \text{ mm}^3$ (0.8 mm)	2.78 mg	$\rho_c$
III	// $\vec{c}$	$0.18 \times 0.46 \times 1.75 \text{ mm}^3$ (0.9 mm)	–	$\rho_c$
IV	// $\vec{c}$	$0.36 \times 0.46 \times 1.25 \text{ mm}^3$ (0.6 mm)	2.02 mg	$\rho_c, \lambda_{ab}$
V	// $\vec{a}$	$1.75 \times 0.41 \times 0.38 \text{ mm}^3$ (0.9 mm)	–	$\rho_{ab}$
VI	// $\vec{a}$	$1.50 \times 0.42 \times 0.40 \text{ mm}^3$ (0.8 mm)	–	$\rho_{ab}$
VII	// $\vec{a}$	$0.73 \times 0.42 \times 0.14 \text{ mm}^3$	0.43 mg	$\lambda_{ab}$ et $\lambda_c$
VIII	// $\vec{a}$	$1.19 \times 0.42 \times 0.54 \text{ mm}^3$	–	$\lambda_{ab}$ et $\lambda_c$
2_mm	// $\vec{c}$	–	147.3 mg	SQUID
Cube	–	$1.19 \times 1.9 \times 1.53 \text{ mm}^3$	33.99 mg	SQUID

TABLE 8.2 – Caractéristiques des échantillons mesurés. Le préfixe *W* indique une whisker, le préfixe *Ta* indique des échantillons pollués au tantale. L'échantillon VIII a été découpé dans le Cube. La distance entre les contacts de tension est indiquée entre parenthèses. Les échantillons ne sont pas parfaitement parallélépipédiques, les dimensions sont des valeurs moyennes, éventuellement ajustées d'après la masse de l'échantillon, la marge d'erreur est estimée à 20%.

Numéro	$T_c$	$\Delta T_c$	$T_{CDW}$ ( $\downarrow$ )	$T_{CDW}$ ( $\uparrow$ )
Ta_a	5.90 K	200 mK	43.8 K	–
Ta_c	5.78 K	50 mK	43.8 K	–
W1 (20/04)	4.09 K	30 mK	76.1 K	77.1 K
(07/05)	4.10 K	50 mK	76.4 K	77.1 K
II	4.64 K	150 mK	76.6 K	77.6 K
III (20/04)	4.68 K	150 mK	76.7 K	77.3 K
(07/05)	4.65 K	150 mK	76.8 K	77.3 K
IV	4.65 K	200 mK	76.7 K	77.4 K
(SQUID)	3.6 K	400 mK	–	–
( $\lambda_{ab}$ )	3.77 K	400 mK	–	–
V	5.65 K	1 K	76.6 K	77.1 K
VI	6.00 K	1.1 K	77.2 K	77.8 K
2_mm (SQUID H//c)	4.0 K	240 mK	76.4 K	77.2 K
2_mm (SQUID H//a)	3.93 K	410 mK	–	77.3 K
Cube (SQUID H//c)	3.85 K	150 mK	76.3 K	77.1 K
Cube (SQUID H//a)	3.88 K	200 mK	76.3 K	77.1 K

TABLE 8.3 – Température de transition supraconductrice et CDW des échantillons. Mesures de résistivité avec un courant de 1 mA, critère 50% pour  $T_{c,CDW}$ , et 10-90% pour  $\Delta T_c$ . ( $\downarrow$ ) et ( $\uparrow$ ) indiquent respectivement les températures mesurées lors du refroidissement et lors du réchauffement. Les échantillons W1 et III ont été remesurés après deux semaines à l'air libre et à température ambiante. Les mesures SQUID ont été réalisées avec une extraction de 4 cm (sauf  $T_c$  Cube : 0.8 cm). La transition supraconductrice a été mesurée en ZFC avec un champ  $\mu_0 H$  de 10 G, et la transition CDW en FC et ZFC avec 10 kG.



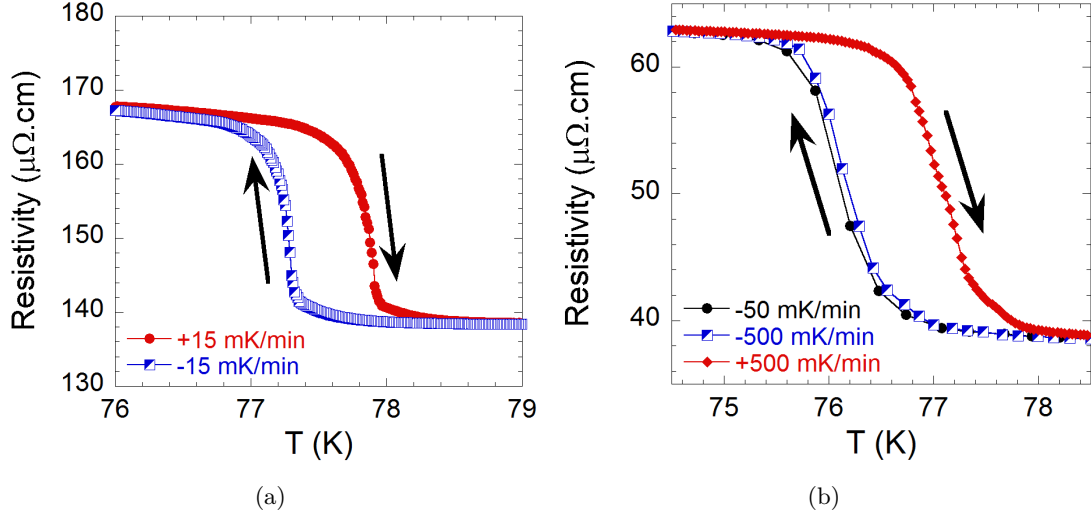


FIGURE 8.8 – *Hystérèse de 1 K à la transition CDW, indépendante de la vitesse de rampes en température. (a) Barreau VI, axe  $\vec{a}$ , densité de courant de  $0.5 \text{ A/cm}^2$ . (b) Whisker W1, axe  $\vec{c}$ , densité de courant de  $20 \text{ A/cm}^2$ .*

hystérèse complète de 3 K a été mise en évidence à la transition CDW [64]. Mais dans  $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$ , seule une hystérèse partielle a été observée [97].

Pour vérifier l'ordre de la transition CDW, j'ai donc mesuré la résistivité en refroidissant et en réchauffant à différentes vitesses autour de  $T_{\text{CDW}}$ . Une hystérèse en température de 1 K est très clairement visible sur la Fig. 8.8. Cette hystérèse est présente sur tous les échantillons, quel que soit leur mode de croissance : whiskers et barreaux. Elle apparaît sur l'ensemble du saut de résistivité, indépendamment de la vitesse de rampe, et dans les deux directions  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$ . J'ai donc, pour la première fois, démontré la nature premier ordre de la transition CDW dans  $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$ .

### 8.3 CDW et résistivité à haute température

La transition CDW du premier ordre de  $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$ , rappelle la transition de lock-in dans les dichalcogénures<sup>4</sup> tel 1T-TaS<sub>2</sub> [76, 112]. Nous avons donc cherché à savoir s'il n'existait pas d'autres transitions CDW dans ce composé au-dessus de la température ambiante. Pour cela j'ai effectué des mesures de résistivité à haute température jusqu'à 1000 K sur une whisker et un barreau orienté selon l'axe  $\vec{a}$ .

La dépendance en température complète de la résistivité jusqu'à 1000 K est présentée Fig. 8.9. Aucune autre anomalie de résistivité n'est observée aux très hautes températures. Les données sont bien ajustées par un modèle phénoménologique de deux résistances en parallèle [136]. La première résistance correspond à l'effet usuel des impuretés ( $\rho_0$ ) et de la diffusion électron-phonon (modèle de Bloch-Grüneisen,  $\rho_{\text{BG}}$ ), et la seconde correspond à la saturation à haute température lorsque le libre parcours moyen  $\bar{l}$  est de l'ordre de la distance interatomique (critère de Ioffe-Regel,  $\rho_{\text{sat}}$ ) :

$$\frac{1}{\rho(T)} = \frac{1}{\rho_{\text{sat}}} + \frac{1}{\rho_0 + \rho_{\text{BG}}} \quad (8.1)$$

où

$$\rho_{\text{BG}} = 4\tilde{\rho}\theta_{\text{D}} \left( \frac{T}{\theta_{\text{D}}} \right)^5 \int_0^{\theta_{\text{D}}/T} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} \quad (8.2)$$

4. Dans les dichalcogénures, lorsque la température diminue, l'apparition de la CDW se fait dans l'ordre : normal-incommensurée-commensurée. Comme nous l'avons vu en introduction : à haute température, éventuellement au-dessus de la température ambiante, la transition normal-incommensurée est faiblement du premier ordre du point de vue théorique [76] (arguments de symétrie), tandis qu'elle est du second ordre expérimentalement et jusqu'à preuve du contraire (absence d'hystérèse). À basse température, la transition incommensurée-commensurée est du premier ordre théoriquement et expérimentalement [76, 112].



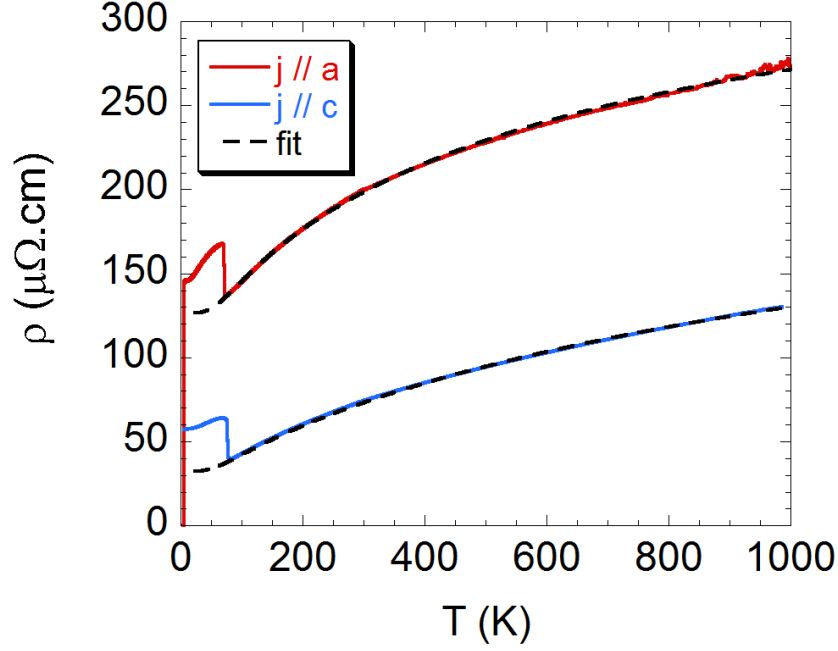


FIGURE 8.9 – Mesures à haute température sur le barreau VI (axe  $\vec{a}$ ) et sur la whisker W5 (axe  $\vec{c}$ ). Le résultat de la régression par un modèle de type Bloch-Grüneisen avec critère de Ioffe-Regel est superposé.

$\theta_D$  est la température de Debye, et cette expression de  $\rho_{BG}$  est la formule de Bloch-Grüneisen pour la diffusion électron-phonon. Le résultat de la régression est superposé aux données expérimentales sur la Fig. 8.9. La régression indique une température de Debye  $\theta_D$  d'environ 340 K en bon accord avec les mesures de chaleur spécifique [108, (366 K)] et [68, (320 K)]. Les valeurs obtenues pour les différents paramètres sont indiquées dans la Tab. 8.4. Ces valeurs sont proches des valeurs observées dans d'autres métaux supraconducteurs [90].

	axe $\vec{a}$	axe $\vec{c}$
$\theta_D$	$335 \pm 20$ K	$332 \pm 20$ K
$\rho_{\text{sat}}$	$365 \pm 10$ $\mu\Omega.\text{cm}$	$250 \pm 30$ $\mu\Omega.\text{cm}$
$\tilde{\rho}$	$0.8 \pm 0.1$ $\mu\Omega.\text{cm}$	$0.24 \pm 0.05$ $\mu\Omega.\text{cm}$
$\rho_0$	$195 \pm 5$ $\mu\Omega.\text{cm}$	$40 \pm 5$ $\mu\Omega.\text{cm}$

TABLE 8.4 – Résultats de la régression sur les données hautes températures par un modèle de type Bloch-Grüneisen avec critère de Ioffe-Regel. La régression est robuste envers les conditions initiales. Les barres d'erreur sont estimées d'après la variabilité des résultats sur les différents jeux de données.

Ces mesures, aux très hautes températures et à pression ambiante, ont montré l'absence d'autres anomalies en résistivité. Nous nous sommes alors intéressés aux caractéristiques de la CDW sous pression, et en particulier à l'évolution de son vecteur d'onde.

## 8.4 Deux ondes de densité de charge en compétition

Les mesures de diffraction X à pression ambiante et basse température [4], montrent que la CDW se manifeste par l'apparition de pics de diffraction satellites, avec un vecteur d'onde  $\vec{G} \pm n \cdot \vec{q}_{\text{CDW}}$  où  $\vec{G}$  est un vecteur du réseau réciproque,  $n$  est un entier et  $\vec{q}_{\text{CDW}} = (0, 0, 3/7)$ . Même si la CDW a récemment été attribuée à un mécanisme de Peierls [72], la dépendance en température de l'intensité intégrée de ces pics satellites, semble dévier du comportement type BCS attendu pour une transition de Peierls. Notre étude s'est intéressée à la dépendance en pression de ces pics satellites.

## Protocole

Nous avons réalisé des mesures de diffraction X sous pression jusqu'à 2.5 GPa et à la température de 25 K, sur la ligne ID27 à l'ESRF. Nous avons mesuré deux whiskers placés dans une cellule à enclume diamant avec milieu transmetteur hélium. L'axe  $\vec{c}$  des whiskers était placé perpendiculairement au faisceau de rayons X afin d'observer les pics satellites dans la direction  $\vec{c}^*$ . La longueur d'onde du faisceau de rayons X était de 0.3738 Å. La cellule était située à 243 mm du détecteur 2D MAR 165 dont le diamètre est de 2048 pixels (79.012  $\mu\text{m}$ /pixel). L'ouverture angulaire de la cellule était de 66°. Typiquement, pour chaque pression, chaque température et chaque whisker, nous avons acquis 60 clichés entre  $-30^\circ$  et  $+30^\circ$ , avec une oscillation de  $1^\circ$  et deux temps d'exposition : 1 s et 3 s. Le temps de stabilisation, nécessaire entre chaque pression, était d'environ une heure.

## Résultats

L'ensemble des points mesurés dans le diagramme de phase pression-température est présenté Fig. 8.10. Un ensemble d'images de diffraction pour différentes pressions est présenté Fig. 8.11. Ces images sont une reconstitution du plan (3,h,0) à partir de la multitude de clichés acquis. Nous observons bien l'apparition des pics satellites entre les pics de Bragg, qui témoignent de la présence de la CDW.

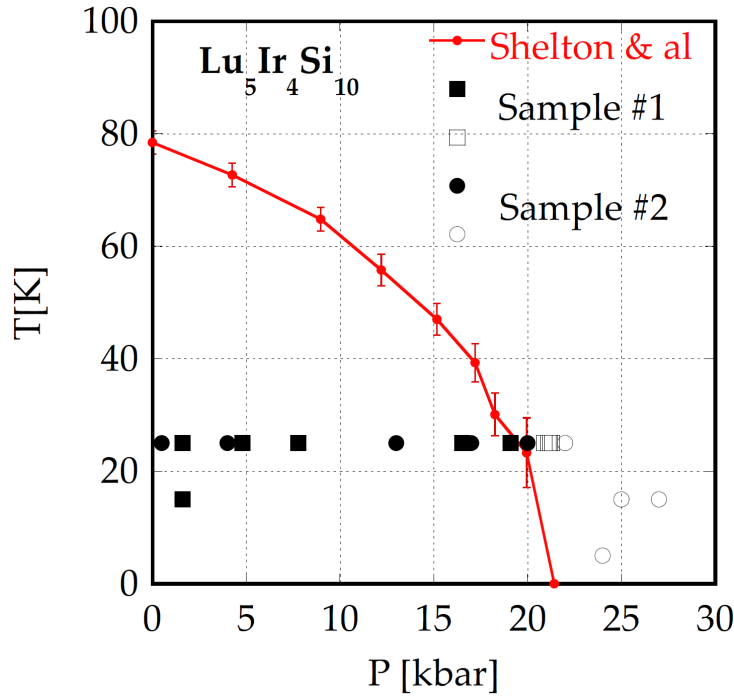


FIGURE 8.10 – Diagramme de phase pression-température de  $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$ . (symbole plein) Clichés de diffraction X où nous observons la CDW. (symbole vide) Clichés de diffraction où la CDW a disparu. Ces résultats sont en bon accord avec les mesures de résistivité de [108].

À 25 K, nous observons les pics satellites sur les clichés de diffraction X jusqu'à environ 2.0 GPa, en bon accord avec les mesures de résistivité de Shelton *et al.* [108].

Une analyse détaillée des profils (3,-4,1) nous a permis de remarquer un fait nouveau : les pics de diffraction satellites correspondent à plusieurs périodicités. Sur la Fig. 8.12 on observe clairement que l'ensemble des pics satellites semble pouvoir être décrit par deux périodicités : 1/20 et 1/7. Par ailleurs, nous constatons qu'à 1.9 GPa, juste en dessous de la pression critique  $P_{\text{CDW}} = 2.0$  GPa, la périodicité 1/7 disparaît, au profit de la périodicité 1/20 dont l'intensité intégrée augmente. Ceci suggère une compétition entre ces deux périodicités.

Très récemment, d'après les calculs *ab initio* de la structure de bande électronique [72], il a été envisagé que la CDW de  $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$  pourrait être multiple, ceci en est la première preuve expérimentale.

Nous avons ainsi mis en évidence un grand nombre de propriétés qui distinguent la CDW de  $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$  de celle du dichalcogénure 2H-NbSe<sub>2</sub>. La question se pose alors de savoir comment se comparent les

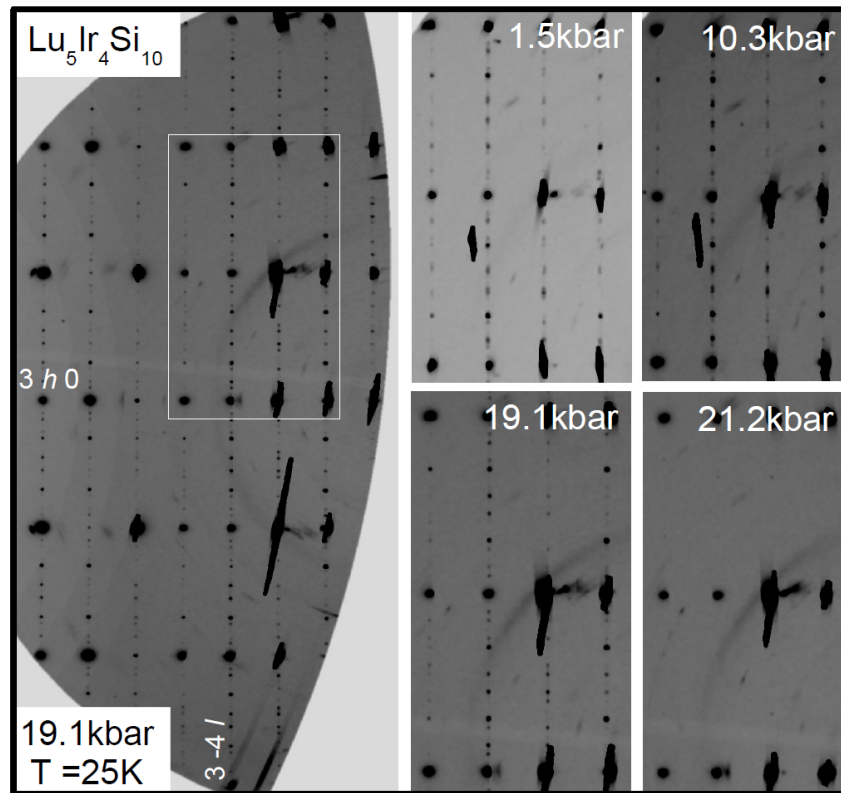
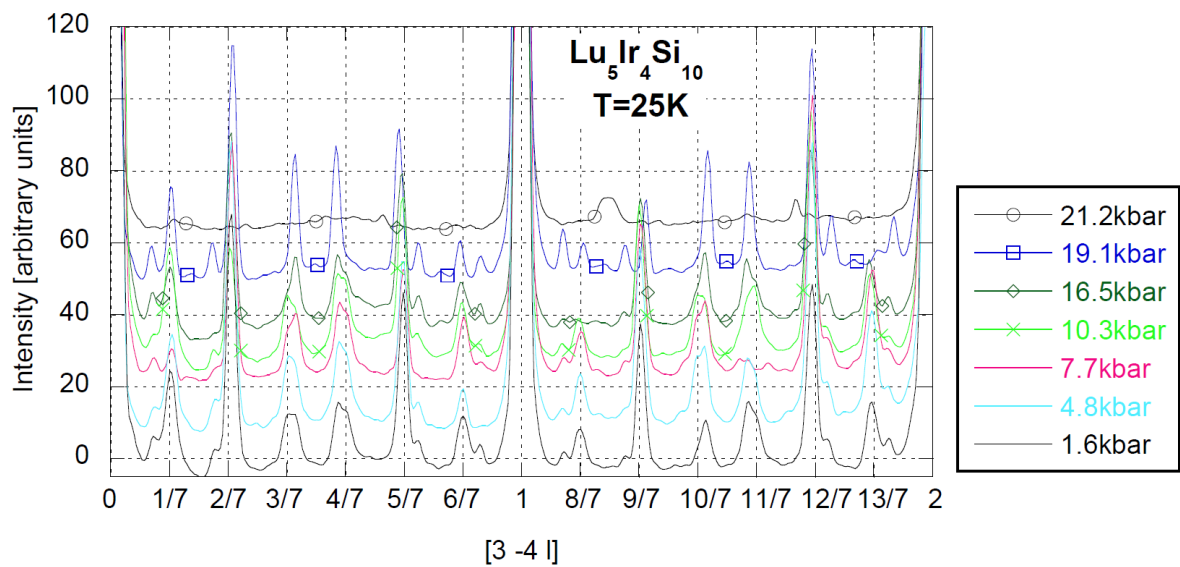
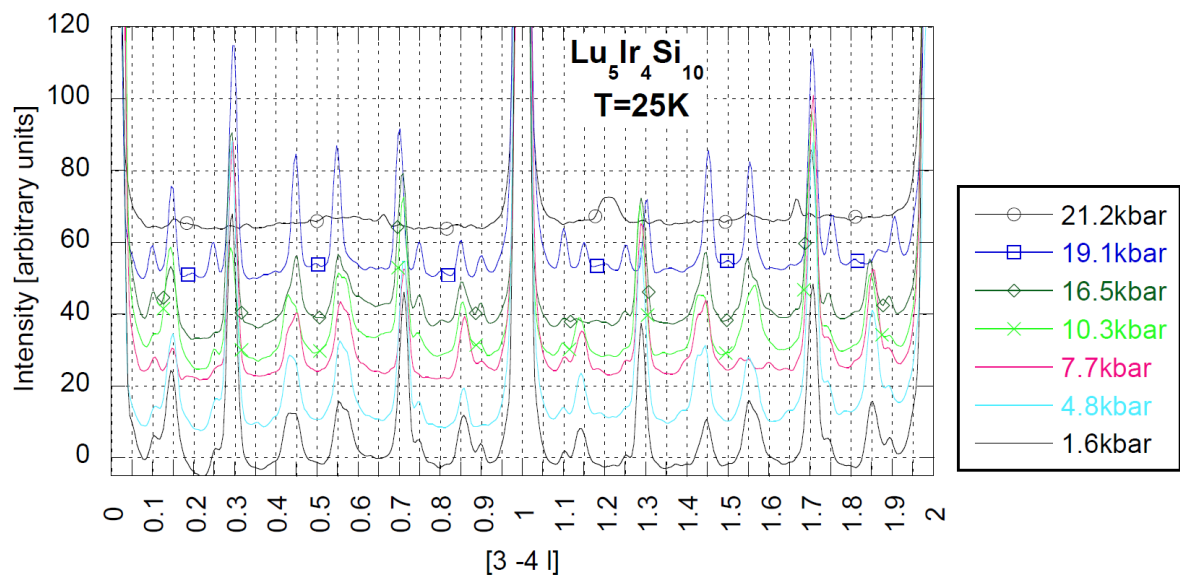


FIGURE 8.11 – *Reconstruction de la diffraction X dans le plan  $(3,H,0)$  à partir d'une collection de clichés, en utilisant le logiciel Crysalis.*

propriétés supraconductrices dans ces deux familles de composé. Pour cela j'ai réalisé des mesures de longueur de pénétration magnétique par la technique de l'oscillateur à diode tunnel.



(a)



(b)

FIGURE 8.12 – Profil d'intensité selon la direction  $(3,-4,1)$ . Les pics satellites de la CDW peuvent être indexés selon deux périodicités :  $1/7$  (a) et  $1/20$  (b).

## 8.5 Un gap supraconducteur conventionnel ?

J'ai mesuré la dépendance en température des variations de longueur de pénétration magnétique  $\delta\lambda(T)$ , selon les deux axes principaux, dans la whisker W3 et les barreaux IV, VII et VIII.

### 8.5.1 Dépendance en température de $\delta\lambda_{ab}$

Pour mesurer  $\delta\lambda_{ab}(T)$ , l'échantillon est placé avec l'axe  $\vec{c}$  parallèle au champ AC, ainsi les supercourants s'écoulent uniquement dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ . La whisker W3 et le barreau IV sont bien adaptés pour cette mesure. Ils ont leur dimension la plus grande selon l'axe  $\vec{c}$  : les effets démagnétisants sont donc réduits au minimum (en particulier pour la whisker) et le facteur de calibration  $R$  est déterminé d'après la formule du barreau infiniment long présentée au chapitre 2 (Éqn. 6.47). Notez que cette géométrie est beaucoup plus favorable que dans le cas des dichalcogénures. J'utilise ainsi la formule

$$\delta\lambda(T) = -\frac{\delta f(T)}{\Delta f_0} \frac{el}{2(e+l)} \quad (8.3)$$

où  $e$  et  $l$  sont les dimensions de la section de l'échantillon, et  $\Delta f_0 > 0$  est la différence : fréquence avec l'échantillon à la plus basse température au sein de la bobine, moins fréquence à vide.

Lors de l'extraction<sup>5</sup> à 500 mK on mesure  $\Delta f_0 = -187$  Hz pour la whisker et  $\Delta f_0 = 83870$  Hz pour le barreau IV. Le signe de  $\Delta f_0$  mesurée sur la whisker ne correspond pas à un diamagnétique, mais cette valeur de  $\Delta f_0$  est inférieure à la contribution paramagnétique du porte-échantillon utilisé. Nous avons mesuré la contribution du porte-échantillon seul :  $\Delta f_0 = -597$  Hz. Nous en déduisons donc que la contribution de la seule whisker est  $\Delta f_0 = 404$  Hz.

En utilisant ces valeurs et les dimensions géométriques  $e$  et  $l$  du tableau 8.2, on obtient alors des résultats identiques pour le barreau IV et pour la whisker, aux incertitudes près.

### Incertainces

La précision sur  $\delta f$  est estimée à environ 0.05 Hz d'après la stabilité en fréquence, ce qui produit un bruit intrinsèque d'environ 1 Å sur  $\delta\lambda(T)$  pour le barreau IV. En pourcentage, l'incertitude sur  $\delta f$  est très grande pour les premiers points puisque  $\delta f$  est très faible, mais elle décroît très vite. Pour le barreau IV,  $d(\delta f)/\delta f$  vaut : 20% à 0.52 K, 7% à 0.6 K, 3% à 0.7 K, 1% à 1 K.

D'autre part, la valeur absolue de  $\delta\lambda(T)$  est obtenue via un préfacteur qui dépend des dimensions géométriques et de  $\Delta f_0$ . J'ai mesuré avec précision les dimensions du barreau IV au microscope optique, et j'ai vérifié la cohérence du résultat avec sa masse et les paramètres de maille. J'estime l'incertitude sur les dimensions transverses  $e$  et  $l$  à environ 0.02 mm (soit 5%). Le porte-échantillon contribue pour 400 Hz à l'incertitude sur la mesure de  $\Delta f_0 = 83870$  Hz, soit 0.4%, et la variation de cette contribution paramagnétique avec la température a été précédemment évaluée à environ 0.05 Hz entre 0.5 et 2 K [27]. En supposant que les incertitudes sur  $e$ ,  $l$ ,  $\delta f$  et  $\Delta f_0$  sont indépendantes, j'en déduis que l'incertitude sur la valeur absolue de  $\delta\lambda(T)$  est de : 5% + 1 Å.

Notez que l'incertitude de 5% sur le préfacteur correspond à une renormalisation de la courbe dans son ensemble. Ainsi, je ne mets pas des barres d'erreur de 5% sur les courbes  $\delta\lambda(T)$ , car j'effectue une régression avec un modèle où le préfacteur est en paramètre libre, l'incertitude pertinente est donc seulement de 1 Å (en revanche le préfacteur est déterminé à 5% près, au mieux).

### $\lambda_{ab}(T)$ et densité superfluide normalisée

Je déduis la dépendance en température de la valeur absolue de la longueur de pénétration magnétique,  $\lambda_{ab}(T) = \lambda_{0,ab} + \delta\lambda_{ab}(T)$ , en utilisant la valeur  $\lambda_{0,ab} = 409$  nm [50].

Je rappelle que la densité superfluide  $\rho_{s,i}$  est proportionnelle à  $(\lambda_{0,i} + \delta\lambda_i(T))^{-2}$ , où  $i$  réfère à la direction cristallographique,  $\lambda_0$  est la longueur de pénétration magnétique à 0 K et  $\delta\lambda(T)$  est la variation en température. En limite propre, la valeur de  $\lambda_0$  est liée seulement aux propriétés de la surface de Fermi, tandis que la dépendance en température  $\delta\lambda(T)$  est aussi liée au gap supraconducteur. L'approximation à basse température pour un supraconducteur de type II avec un gap complètement ouvert, est donnée

5. Rappel :  $\Delta f_0$  vaut environ 330 kHz/mm<sup>3</sup>.

par

$$\frac{\delta\lambda(T)}{\lambda(0\text{ K})} = \sqrt{\frac{\pi\Delta(0\text{ K})}{2k_B T}} \exp\left(-\frac{\Delta(0\text{ K})}{k_B T}\right) \quad (8.4)$$

où  $\Delta(0\text{ K})$  est la valeur du gap supraconducteur à température nulle. Dans la Fig. 8.13, je présente la dépendance en température de la densité superfluide normalisée pour le barreau IV et la whisker W3.

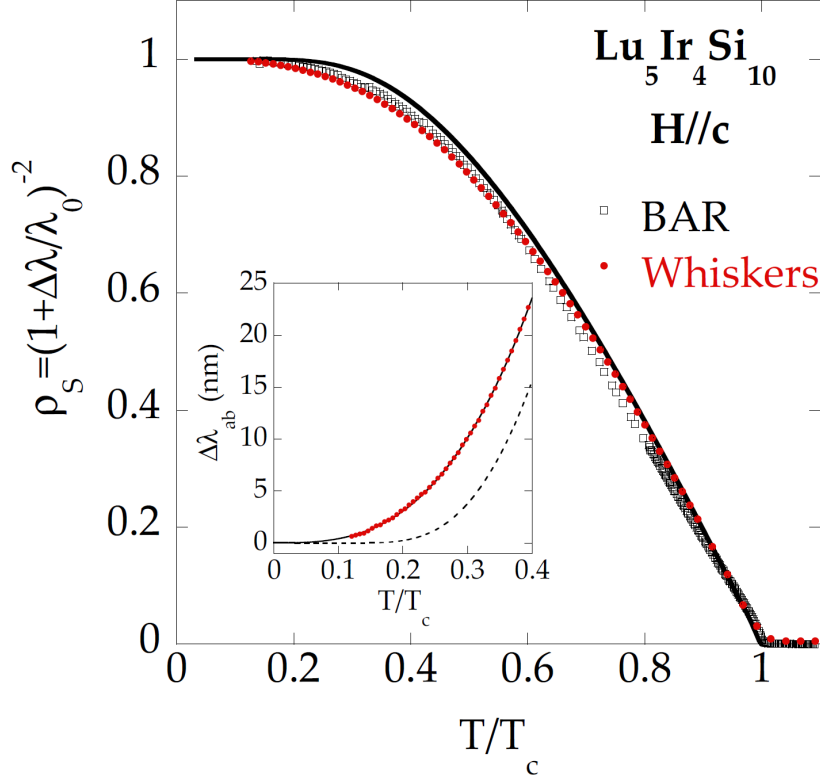


FIGURE 8.13 – Densité superfluide normalisée dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  pour le barreau IV (carrés noirs) et la whisker W3 (disques rouges), pour  $H$  parallèle à l'axe  $\vec{c}$ .  $\lambda_{0,ab} = 409\text{ nm}$  d'après [50]. La dépendance en température théorique selon le modèle BCS en couplage faible est indiquée par une ligne noire. Les  $T_c$  sont respectivement de  $3.9\text{ K}$  pour la whisker et  $3.77\text{ K}$  pour le barreau.

(Médaille) Variations de longueur de pénétration magnétique à basse température. La ligne pointillée correspond au modèle BCS avec  $\lambda_{0,ab} = 409\text{ nm}$  et  $\Delta(0\text{ K}) = 1.76 k_B T_c$ . La ligne noire pleine correspond à une régression en loi de puissance  $\alpha T^n$  avec  $n = 2.94(1)$  et  $\alpha = 350(5)\text{ nm}$ .

### Analyse de la dépendance en température de $\lambda_{ab}$

En dessous de  $T_c$  et sur une vaste gamme de température, les variations sont très proches de celles attendues pour un supraconducteur de type BCS couplage faible en limite propre.

Cependant, à basse température, nous observons une faible déviation de la longueur de pénétration magnétique au modèle BCS en limite propre ou sale. Dans le médaillon de la Fig. 8.13 on constate que  $\delta\lambda(T)$  n'a pas encore totalement saturée à  $0.5\text{ K}$ , contrairement à ce que prévoit le modèle BCS pour une  $T_c$  de  $3.73\text{ K}$ . Une régression exponentielle s'ajuste assez mal à cette courbe, et fournit une valeur d'environ  $1.2 k_B T_c$ . La dépendance en température est mieux décrite par une loi de puissance  $\alpha T^n$  avec  $n = 2.94(1)$  et  $\alpha = 350(5)\text{ nm}$ , cette dernière régression est représentée par une ligne noire pleine.

Pour essayer d'expliquer ce phénomène, j'ai envisagé l'effet du paramagnétisme du matériau, mais la correction semble être négligeable. Quantitativement, d'après les mesures SQUID à  $10\text{ kOe}$ , la susceptibilité magnétique dans l'état normal suit une loi de Curie entre  $30\text{ K}$  et  $T_c$ . La régression en  $1/T$  donne

$$4\pi\chi_m(\text{cgs}) = \chi_m(\text{SI}) = -6.3(1) \cdot 10^{-6} + \frac{2.6(1) \cdot 10^{-5}}{T(\text{K})} \quad (8.5)$$

avec un coefficient de régression  $R = 0.999$ . Comme nous l'avons vu au chapitre 2, la longueur de pénétration mesurée doit alors être renormalisée par un facteur  $1/\sqrt{1 + \chi_m(T)}$ . Mais l'estimation à la plus basse température (0.5 K), où l'effet est le plus grand, donne une correction d'environ  $0.1 \text{ \AA}$ , ce qui est inférieur à la résolution de l'expérience.

L'estimation précédente doit cependant être modérée, car l'oscillateur à diode tunnel fonctionne avec une très faible excitation magnétique ( $< 1 \mu\text{T}$ ), tandis que j'ai utilisé les données SQUID à  $10 \text{ kOe}$ . Or la mesure du cycle d'aimantation à  $5 \text{ K}$  sur le plus gros échantillon (Fig. 8.14) montre la présence d'un petit cycle ferromagnétique avec un champ coercitif d'environ  $1000 \text{ Oe}$  et une aimantation rémanente de  $0.2 \mu\text{T}$ . La susceptibilité magnétique pour  $\mu_0 H < 1 \mu\text{T}$  est alors potentiellement beaucoup plus élevée, et je ne peux donc pas totalement exclure un effet d'impuretés para/ferromagnétiques.

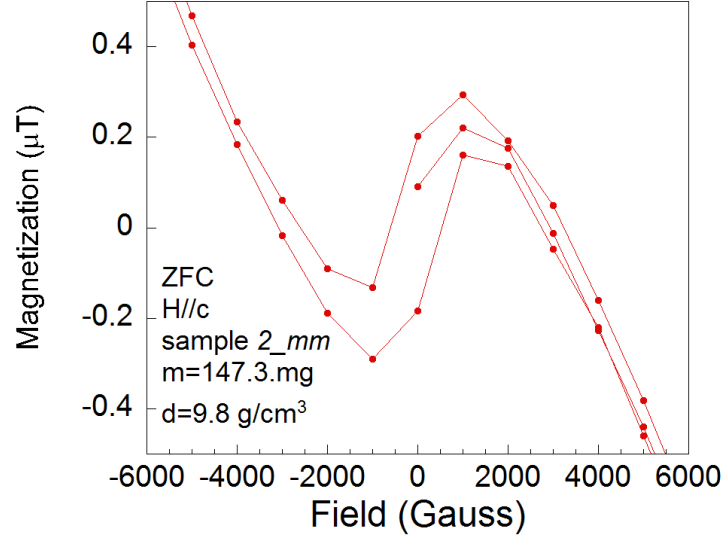


FIGURE 8.14 – *Petit cycle ferromagnétique mesuré au SQUID sur l'échantillon 2\_mm, avec une extraction de 0.8 cm. L'aimantation SI est donnée en  $\mu\text{T}$  selon la formule  $M_{\text{SI}}(\mu\text{T}) = 100 \cdot 4\pi M_{\text{cgs}}(\text{emu}) \cdot 9.8/0.1473$ .*

On ne peut pas non plus totalement exclure la présence d'une petite échelle d'énergie dans le gap supraconducteur, comme dans les dichalcogénures  $2\text{H-NbS}_2$  et  $2\text{H-NbSe}_2$ . Cependant, le poids de cette échelle serait extrêmement faible, car la densité superfluide normalisée suit le comportement BCS sur presque toute la gamme de température.

Ainsi, les mesures de la dépendance en température de la longueur de pénétration magnétique  $\lambda_{\text{ab}}$ , montrent la présence d'une petite déviation au modèle BCS. Mais déterminer l'origine de cette déviation nécessite encore d'autres investigations.

### 8.5.2 Dépendance en température de $\delta\lambda_c$

J'ai aussi mesuré la longueur de pénétration en appliquant un champ AC selon l'axe  $\vec{a}$ . Pour cela j'ai utilisé les barreaux VII et VIII découpés selon l'axe  $\vec{a}$ , avec respectivement une petite et une grande face selon  $\vec{c}$  (*i.e.* parallèle à l'axe  $\vec{c}$ ). Dans cette géométrie, les supercourants s'écoulent pour partie dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  et pour partie selon  $\vec{c}$ , on sonde donc  $\lambda_{\text{ab}}$  et  $\lambda_c$ . En soustrayant la contribution de  $\lambda_{\text{ab}}$ , d'après les mesures précédentes, il est possible d'en déduire  $\lambda_c$ . Cette anisotropie modifie légèrement la formule de  $\delta\lambda(T)$  :

$$\delta\lambda_c(T) = -\frac{L_{\text{ab}}\delta f(T)}{2\Delta f_0} - \frac{L_{\text{ab}}}{L_c}\delta\lambda_{\text{ab}}(T) \quad (8.6)$$

où  $L_c$  est la longueur de la face parallèle à  $\vec{c}$ , et  $L_{\text{ab}}$  la longueur de la face parallèle à  $\vec{a}$ .

Je présente ici le résultat de l'échantillon VIII<sup>6</sup>, qui possède un rapport  $\frac{L_{\text{ab}}}{L_c} = 0.42/0.54$  et pour lequel  $\Delta f_0 = 104842 \text{ Hz}$ . La température  $T/T_c = 0.14$  est prise comme origine des deux  $\delta\lambda$ .

6. Pour l'échantillon VII,  $\delta f(T)$  est identique, aux incertitudes près, à ce qui est mesuré sur les échantillons IV et W3, sans doute car le ratio  $\frac{L_{\text{ab}}}{L_c} = 0.14/0.42$  est moins favorable.



La dépendance en température de  $\delta\lambda_c(T)$  est présentée dans la Fig. 8.15. La valeur exacte de  $\delta\lambda_c(T)$  est connue seulement à 15% près car elle dépend de trois facteurs principaux :  $\delta\lambda_{ab}(T)$  dont le préfacteur est connu à 5% + 1 Å près, et les deux dimensions géométriques  $L_{ab}$  et  $L_c$  chacune connue à 5% près. À basse température,  $\delta\lambda_c(T)$  semble assez proche du comportement exponentiel attendu pour un gap BCS d'amplitude  $1.76k_BT_c$  et pour une longueur de pénétration magnétique à température nulle  $\lambda_{0,c}$  de 300 nm (telle que mesurée par Jaiswal *et al.* [50]). Par ailleurs, des variations simultanées de 5% de chacun des facteurs de  $\delta\lambda_c(T)$ , ne permettent pas de faire disparaître le comportement exponentiel avec un gap d'amplitude  $1.76k_BT_c$ .

Cette analyse indique que le gap supraconducteur selon l'axe  $\vec{c}$  possède une amplitude proche de  $1.76k_BT_c$  et elle semble aussi être en accord avec une valeur  $\lambda_{0,c}$  de 300 nm.

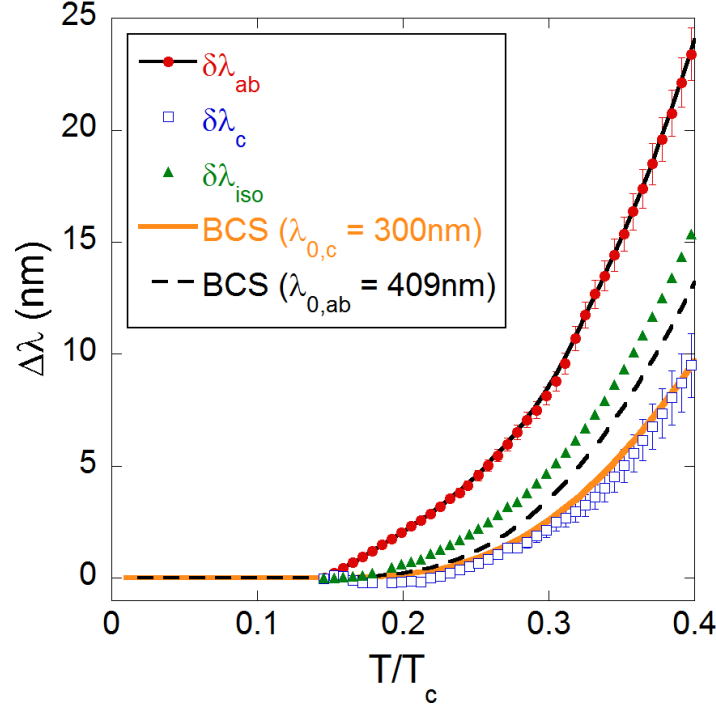


FIGURE 8.15 – Obtention de  $\delta\lambda_c(T)$  à partir de  $\delta\lambda_{ab}(T)$ .

(disques rouges)  $\delta\lambda_{ab}$  mesurée dans le barreau IV.

(carrés bleus)  $\delta\lambda_c$  déduite de  $\delta\lambda_{ab}(T)$  d'après les mesures sur les barreaux IV et VIII. Bon accord avec la dépendance exponentielle théorique de  $\delta\lambda_c$  (trait orange), dans le modèle BCS couplage faible en limite propre, avec  $\lambda_{0,c} = 300$  nm [50].  $T_c = 3.77$  K, est identique dans les barreaux IV et VIII.

(triangles verts)  $\delta\lambda_{iso}$  hypothétique, obtenu en supposant  $\lambda$  isotrope, barreau VIII.

(trait pointillé) modèle BCS pour  $\delta\lambda_{ab}$ , avec  $\lambda_{0,ab} = 409$  nm [50].

## 8.6 Conclusion

Nous avons présenté des mesures de résistivité à haute et basse température montrant une hystérèse au voisinage de la transition CDW. Ceci est une preuve forte de la nature premier ordre de la transition. Jusqu'à 1000 K, aucune autre anomalie de résistivité n'est observée. Ce résultat suggère que la nature premier ordre de la transition a une autre origine que dans le cas des dichalcogénures bidimensionnels.

D'autre part, nous avons mesuré les pics de diffraction satellites de la CDW, sous pression et à basse température. Nous observons que la CDW est constituée de deux périodicités, qui semblent en compétition.

Enfin, même si une anomalie à très basse température reste encore à expliquer dans la dépendance en température de  $\lambda_{ab}$ , les propriétés supraconductrices de  $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$  sont globalement en bon accord avec la théorie BCS en couplage faible. Ce dernier résultat contraste avec les propriétés supraconductrices des dichalcogénures  $2\text{H-NbSe}_2$  et  $2\text{H-NbS}_2$ , qui sont à proximité d'une transition CDW du second ordre.





# Conclusion

## Résultats

Dans cette étude, j'ai présenté la dépendance en température de la dispersion des phonons dans le composé  $2\text{H-NbS}_2$ , obtenue par diffusion inélastique des rayons X. Nous avons ainsi mis en évidence la présence de deux phonons mous, dont la variation d'énergie en température est semblable à celle de  $2\text{H-NbSe}_2$ .

Par ailleurs, en mesurant la dispersion des phonons sous pression et à basse température dans  $2\text{H-NbSe}_2$ , nous montrons que, quand l'état fondamental (*i.e.* à température nulle) n'est pas l'onde de densité de charge, un mode de phonon mou persiste, et comme observé dans  $2\text{H-NbS}_2$  son énergie extrapolée à température nulle est positive. Ainsi les composés  $2\text{H-NbS}_2$  et  $2\text{H-NbSe}_2$  ont en commun la présence de phonons mous, en revanche dans le cas de  $2\text{H-NbSe}_2$  le mode de phonon mou tombe à zéro lorsque l'onde de densité de charge apparaît, contrairement au cas de  $2\text{H-NbS}_2$  où le phonon mou reste à énergie finie.

Dans les deux cas, ces phonons mous semblent liés à la présence d'un fort couplage électron-phonon. Mais dans le cas de  $2\text{H-NbS}_2$ , nous montrons de façon indirecte que les effets anharmoniques sont suffisamment forts pour s'opposer à l'amollissement complet des phonons et donc à l'apparition de l'onde de densité de charge. Ainsi,  $2\text{H-NbS}_2$  se révèle être un composé relativement unique : il se situe à la limite d'une instabilité onde de densité de charge, que seuls les effets anharmoniques empêchent d'advenir.

Dans la seconde partie, j'ai mesuré l'anisotropie et la dépendance en température de la longueur de pénétration magnétique dans  $2\text{H-NbS}_2$ . J'obtiens les valeurs suivantes de la longueur de pénétration magnétique à température nulle :  $\lambda_{ab} = 730 \pm 100 \text{ \AA}$ , et  $\lambda_c = 8800 \pm 900 \text{ \AA}$ , soit une anisotropie d'environ 12. D'autre part, la dépendance en température de la densité superfluide confirme la présence d'un gap supraconducteur réduit dans  $2\text{H-NbS}_2$ , dont l'amplitude est très similaire à celle observée dans  $2\text{H-NbSe}_2$ . En comparaison, les propriétés supraconductrices de  $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$  se révèlent tout à fait standard, c'est-à-dire bien décrite par le modèle BCS couplage faible. En revanche, l'observation d'une hystérèse à la transition, mesurée dans la dépendance en température de la résistivité, montre que l'onde de densité de charge est du premier ordre. De plus, les mesures de diffraction X sous pression et à basse température révèlent que l'onde de densité de charge est unidimensionnelle de périodicité  $1/7$ , et qu'elle contient une seconde périodicité de  $1/20$ .

## Discussion et ouverture

Dans  $2\text{H-NbS}_2$  et  $2\text{H-NbSe}_2$ , le fait que les phonons mous apparaissent seulement le long de la ligne de symétrie  $\Gamma\text{M}$ , laisse attendre que l'intensité du couplage électron-phonon présente une forte anisotropie. Ceci est confirmé par les calculs *ab initio*. Étant donné le rôle central de ce couplage dans la théorie standard de la supraconductivité, nous proposons donc que les spécificités des propriétés supraconductrices de ces deux composés soient liées à l'anisotropie du couplage électron-phonon, plutôt qu'à la nature de l'état ordonné (onde de densité de charge ou métal). **Les phonons mous étant présents dans les deux composés, comme la supraconductivité, nous avons prouvé expérimentalement qu'il faut plutôt raisonner en terme de renforcement de la supraconductivité par les phonons mous.**

De plus, le fait que la supraconductivité du composé  $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$  est de type BCS couplage faible avec un gap uniforme sur la surface de Fermi, laisse penser que les grands gaps supraconducteurs apparaissent seulement en présence de phonons mous. En effet, le fait que la transition onde de densité de charge est du premier ordre dans ce composé, suggère l'absence de phénomènes pré-transitionnels tels que les phonons mous. Mais l'isotropie du gap pourrait aussi avoir d'autres origines telles que la dimension de l'onde de densité de charge : bidimensionnelle dans le cas de  $2\text{H-NbSe}_2$ , unidimensionnelle dans le cas

de  $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$ . Enfin, le rôle et l'origine des multiples vecteurs d'ondes de l'onde de densité de charge de  $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$ , mériteraient aussi sans doute de plus amples éclaircissements.

## Quatrième partie

### Annexes



# Chapitre 9

## Annexes

### 9.1 Calcul de l'inductance de la bobine

L'inductance  $L$  d'une bobine est la quantité qui relie son flux magnétique auto-induit à l'intensité  $I$  qui la traverse.

$$\phi = LI \quad (9.1)$$

l'énergie électromagnétique stockée dans le volume du solénoïde est alors

$$\Omega_{\text{em}} = \frac{1}{2} LI^2 \quad (9.2)$$

dans cette dernière formule, soit  $I$  est la valeur instantanée et dans ce cas  $\Omega_{\text{em}}$  est aussi une valeur instantanée, soit  $I$  est l'intensité efficace, et dans ce cas  $\Omega_{\text{em}}$  est l'énergie moyenne stockée pendant une période du signal. On peut déterminer l'inductance par l'une ou l'autre formule. L'énergie électromagnétique est reliée à la distribution des champs électromagnétiques selon

$$\Omega_{\text{em}} = \iiint_{\text{espace}} \frac{B^2}{2\mu} + \frac{\epsilon E^2}{2} d^3\vec{r} \quad (9.3)$$

Le volume d'intégration se sépare en trois :

1. le volume du porte-échantillon de perméabilité magnétique  $\mu$  et de permittivité diélectrique  $\epsilon$
2. le volume de l'échantillon supraconducteur, assimilé à un diamagnétique parfait ( $\mu = 0$ ,  $B = 0$ ), de conductivité infinie ( $E = 0$ )
3. la contribution du vide (entre l'échantillon et le solénoïde)  $\mu = \mu_0$  et  $\epsilon = \epsilon_0$

On fait ensuite trois approximations. Premièrement, on néglige les effets de bord en assimilant la bobine à un solénoïde infini. Deuxièmement, comme l'échantillon est fin et aligné dans le sens du champ magnétique, on va négliger les effets démagnétisants<sup>1</sup> et supposer que le champ magnétique est uniforme à l'extérieur de l'échantillon. Enfin, les dimensions du circuit oscillant sont de l'ordre de 3 cm alors que la fréquence de résonance typique du circuit est de 14 MHz, soit une longueur d'onde de  $\lambda = \frac{c}{f_0} \approx 21$  m. Le système est donc dans l'approximation des régimes quasi-stationnaires (magnétiques). Sous ces hypothèses, l'inductance de la bobine s'exprime

$$L = \frac{2}{I^2} \iiint_{V_{P-E}} \frac{B^2}{2\mu} + \frac{\epsilon E^2}{2} d^3\vec{r} + \frac{2}{I^2} \iiint_{V_{\text{bob}} - V_{P-E} - V_{\text{éch}}} \frac{B^2}{2\mu_0} + \frac{\epsilon_0 E^2}{2} d^3\vec{r} \quad (9.4)$$

où le volume de supraconducteur intervient négativement, en "supprimant" la contribution d'une partie du volume interne de la bobine. Pour calculer chacune de ces intégrales, on doit déterminer les champs électromagnétiques dans les trois cas.

---

1. Le champ magnétique est nul au sein du supraconducteur, car les supercourants en surface de l'échantillon créent un champ égal et opposé à celui de la bobine. Par conservation du flux, le champ magnétique autour du supraconducteur doit donc augmenter légèrement.

### 9.1.1 Contribution du vide

Le champ magnétique du solénoïde infini est

$$\vec{B} = B_0 \cos(\omega t) \vec{e}_z = \mu_0 n I_0 \cos(\omega t) \vec{e}_z \quad (9.5)$$

où  $n$  est le nombre de spires par mètre du solénoïde. D'après l'équation de Maxwell-Faraday, ceci induit un champ électrique ortho-radial

$$\vec{E}(r) = B_0 \frac{r}{2} \sin(\omega t) \vec{e}_\theta \quad (9.6)$$

l'énergie électromagnétique instantanée est donc

$$\Omega_{\text{em}} = \iiint_{\text{Vide}} \frac{B_0^2 \cos^2(\omega t)}{2\mu_0} + \frac{\epsilon_0 B_0^2 r^2 \omega^2 \sin^2(\omega t)}{8} dr r d\theta dz \quad (9.7)$$

soit moyennée sur une période du signal

$$\langle \Omega_{\text{em}} \rangle = \iiint_{\text{Vide}} \frac{B_0^2}{4\mu_0} + \frac{\epsilon_0 B_0^2 \omega^2 r^2}{16} dr r d\theta dz \quad (9.8)$$

dans cette intégrale, le rapport du second terme sur le premier est d'au plus

$$\frac{\omega_{\text{elec}}}{\omega_{\text{mgn}}} = \frac{2 \times 4\mu_0 \epsilon_0 B_0^2 \omega^2 R^4}{R^2 B_0^2} \frac{1}{16 \times 4} = \frac{\omega^2 R^2}{8c^2} \approx 3 \cdot 10^{-10} \quad (9.9)$$

où  $R$  est le rayon de la bobine, soit 1 mm. On voit que même à 14 MHz le second terme est tout à fait négligeable. L'énergie moyenne stockée dans le vide se résume donc à

$$\langle \Omega_{\text{em}} \rangle = \frac{B_0^2}{4\mu_0} V_{\text{vide}} \quad (9.10)$$

d'où la contribution du vide à l'inductance de la bobine

$$L_{\text{Vide}} = \frac{2}{I^2} \frac{B_0^2}{4\mu_0} V_{\text{vide}} = \frac{4}{I_0^2} \frac{(\mu_0 n I_0)^2}{4\mu_0} V_{\text{vide}} = \mu_0 n^2 V_{\text{vide}} \quad (9.11)$$

### 9.1.2 Contribution du porte-échantillon

J'ai effectué un calcul pour comparer les contributions du diamagnétisme et des courants de polarisation électrique dans le porte-échantillon en alumine. Nous soupçonnions les courants de polarisation électrique de jouer un rôle non négligeable dans la réponse du porte échantillon. J'ai montré que ce n'est apparemment pas le cas, au moins avec les valeurs disponibles pour les propriétés diélectrique et diamagnétique du saphir.

#### Propriétés magnétiques

L'alumine est un bon isolant électrique, sa conductivité à température ambiante vaut  $\sigma = 10^{-14} \text{ S.m}^{-1}$  (l'ordre de grandeur est de  $10^8$  pour le cuivre en comparaison). C'est aussi un composé diamagnétique dont la susceptibilité magnétique statique est normale à température ambiante [145, 151] :  $\chi_m = -1.2 \cdot 10^{-5}$  (SI). Le diamagnétisme d'un isolant est une propriété liée aux électrons de coeur, non au cristal. Elle est donc quasi indépendante de la température. De plus, la fréquence de travail (14 MHz soit  $10^{-7} \text{ eV}$ ) est très éloignée des énergies d'excitation électronique. La susceptibilité magnétique à cette fréquence, est donc très certainement identique à la susceptibilité statique.

#### Propriétés diélectriques

À température ambiante, la permittivité diélectrique  $\epsilon$  vaut 9.34 perpendiculairement à l'axe  $\vec{c}$ , et 10.54 parallèlement à l'axe  $\vec{c}$  [145, 146, 163]. La gamme de validité en fréquence annoncée est de  $10^2$  à  $8 \cdot 10^9$ . La valeur de la permittivité dépend aussi de la température. Au-dessus de la température ambiante, la permittivité augmente exponentiellement avec la température, Fig. 9.1. Je n'ai pas trouvé de données en

dessous de la température ambiante, mais généralement le réseau atomique se durcit à basse température. Le solide devrait donc être plus difficilement polarisable, et la permittivité devrait décroître comme semble l'indiquer la tendance.

La permittivité a aussi une partie imaginaire, mais au-dessus de  $f > 1\text{MHz}$  celle-ci est inférieure à  $10^{-4}$  fois la partie réelle, de plus elle diminue exponentiellement à basse température.

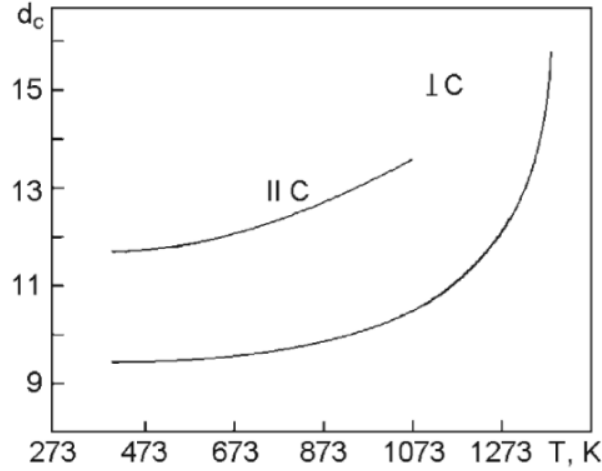


FIGURE 9.1 – Partie réelle de la permittivité diélectrique de l'alumine (saphir) en fonction de la température, pour les deux axes principaux. D'après [146].

Finalement, pour les applications numériques j'ai retenu les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned}\sigma &= 10^{-14} \text{ S.m}^{-1} \\ \chi_m &= -1.2 \times 10^{-5} \text{ (SI)} \\ \chi_e &= 10 \text{ (SI)} \\ \omega &= 2\pi \times 14 \text{ MHz}\end{aligned} \quad (9.12)$$

Étant donné les faibles valeurs de  $\chi_m$  et  $\epsilon_0\chi_e$ , j'utilise une théorie de perturbation au premier ordre. Le porte-échantillon est assimilé à un cylindre de matériau isolant, diélectrique et diamagnétique, de hauteur  $h = 1\text{ cm}$  et de rayon  $R = 0.5\text{ mm}$ . La hauteur du cylindre est parallèle à l'axe  $z$ . La bobine, solénoïde infini, crée un champ magnétique variable uniforme selon l'axe  $\vec{e}_z$ . D'après l'équation de Maxwell-Faraday sur un contour circulaire dans le plan  $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta)$ , le champ électrique induit dans le matériau vaut :

$$\vec{E}_1 = -\frac{1}{2}r\frac{\partial B_0}{\partial t}\vec{e}_\theta \quad (9.13)$$

la polarisation, le vecteur excitation électrique et les courants de polarisation s'écrivent :

$$\begin{aligned}\vec{P} &= \epsilon_0\chi_e\vec{E}_1 \\ \vec{D} &= \epsilon_0\vec{E}_1 + \vec{P} \\ \vec{j}_{pol} &= \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} = -\epsilon_0\chi_e\frac{1}{2}r\frac{\partial^2 B_0}{\partial t^2}\vec{e}_\theta\end{aligned}$$

Calculons maintenant l'excitation magnétique créée en retour <sup>2</sup>

$$\vec{\text{rot}}\vec{H}_1 = \vec{j}_{libre} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \epsilon_0(1 + \chi_e)\frac{\partial \vec{E}_1}{\partial t} \quad (9.14)$$

$$\vec{\text{rot}}\vec{H}_1 = \begin{cases} -\epsilon_0(1 + \chi_e)\frac{1}{2}r\frac{\partial^2 B_0}{\partial t^2}\vec{e}_\theta & \text{pour } |r| < R \\ \vec{0} & \text{sinon} \end{cases}$$

2. sans approximation des régimes quasi-stationnaires, même si on peut déjà voir ici que le courant de polarisation n'est que 10 fois plus grand que le courant de déplacement.



Pour calculer  $H_1$  à partir de cette équation, on utilise l'analogie avec le calcul du champ magnétique pour un solénoïde plein (cf. Fig. 9.2) :

- $h$  est grand devant  $R$ , on néglige les effets de bord en faisant comme-ci  $h$  était infini
- les plans parallèles à  $(xOy)$  sont alors des plans de symétrie de la distribution de "courant" :  $\vec{H}_1$  est perpendiculaire à ces plans, *i.e.* parallèle à  $\vec{e}_z$
- le cylindre a une extension radiale finie,  $R$ , le champ  $\vec{H}_1$  est donc nul à l'infini radialement

En appliquant le théorème d'Ampère sur le contour rectangulaire  $C$  dans un plan  $(rOz)$ , il vient

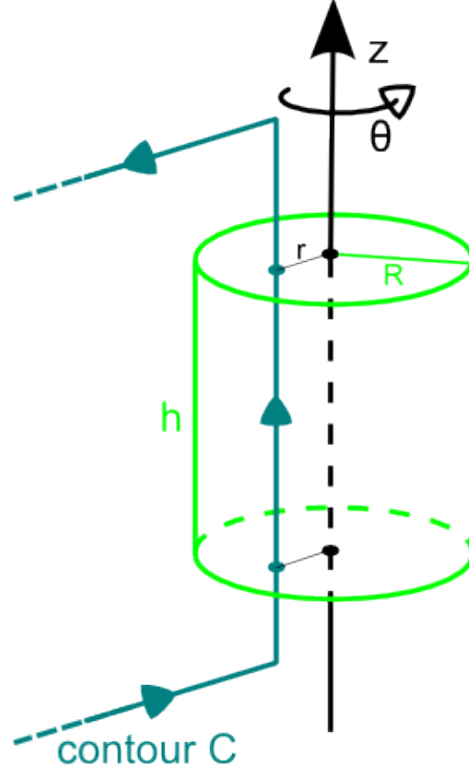


FIGURE 9.2

$$H_1(\infty) \vec{e}_z \cdot (-\vec{e}_z) h + H_1(r) \vec{e}_z \cdot \vec{e}_z h = -\epsilon_0(1 + \chi_e) \frac{\partial^2 B_0}{\partial t^2} \int_r^R \int_0^h \frac{r'}{2} \vec{e}_\theta \cdot \vec{e}_\theta dr' dz \quad (9.15)$$

$$\vec{H}_1(r) = \begin{cases} -\epsilon_0(1 + \chi_e) \frac{\partial^2 B_0}{\partial t^2} \left( \frac{R^2}{4} - \frac{r^2}{4} \right) \vec{e}_z & \text{pour } |r| < R \\ \vec{0} & \text{sinon} \end{cases} \quad (9.16)$$

où le champ magnétique  $B_0$  est créé par un solénoïde infini de densité linéique de spire  $n$  et parcouru par un courant  $I$

$$\vec{B}_0 = \mu_0 \vec{H}_0 = \mu_0 n I \vec{e}_z \quad (9.17)$$

Le champ magnétique dans le matériau au 1<sup>er</sup> ordre en  $\chi_m$  et  $\vec{H}_1$  s'écrit donc finalement :

$$\vec{B} = \mu \vec{H} = \mu_0(1 + \chi_m)(\vec{H}_0 + \vec{H}_1) = \underbrace{\mu_0 \vec{H}_0}_{B_0 \vec{e}_z} + \underbrace{\mu_0 \vec{H}_1 + \mu_0 \chi_m \vec{H}_0}_{B_1 \vec{e}_z} + o(\chi_m, H_1) \quad (9.18)$$

On en déduit le flux du champ magnétique auto-induit dans la bobine en tenant compte du diamagnétisme et des propriétés diélectriques. le calcul est restreint au volume du porte échantillon :  $N$  spires de bobines sur la hauteur  $h$  du porte-échantillon.

$$\begin{aligned}
\phi &= \iint_{Nspires} \vec{B} \cdot d\vec{S} \\
&= \mu_0(1 + \chi_m)H_0 \times N\pi R^2 - \iint_{Nspires} \mu_0\epsilon_0(1 + \chi_e) \frac{\partial^2 B_0}{\partial t^2} \left( \frac{R^2}{4} - \frac{r^2}{4} \right) dS \\
&= \mu_0(1 + \chi_m)nI \times \frac{N}{h}h\pi R^2 + \mu_0\epsilon_0(1 + \chi_e)\mu_0 nI\omega^2 \frac{R^4}{16} \times 2\pi N \\
&= \mu_0(1 + \chi_m)n^2 I \times V_{P-E} + \epsilon_0(1 + \chi_e)(\mu_0 n\omega)^2 I \frac{R^4}{8} \pi h
\end{aligned}$$

Ainsi la contribution du porte-échantillon à l'inductance est

$$L_{P-E} = \mu_0(1 + \chi_m)n^2 \times V_{P-E} + \epsilon_0(1 + \chi_e)(\mu_0 n\omega)^2 \times \pi h \frac{R^4}{8} \quad (9.19)$$

la comparaison des corrections diamagnétiques et diélectriques donne

$$\frac{\text{diélectrique}}{\text{diamagnétisme}} = \frac{\epsilon_0(1 + \chi_e)\mu_0\omega^2 R^2}{8\chi_m} \approx 2 \times 10^{-3} \quad (9.20)$$

On peut donc conclure que le diamagnétisme domine les effets de polarisation de deux ordres de grandeur à 14MHz. Ce ne serait plus valable au delà de 100MHz à cause de la dépendance quadratique en fréquence. En négligeant le terme diélectrique, cette formule est similaire à celle du vide,  $\mu_0$  a simplement été remplacée par  $\mu$ . Mais comme  $\chi_m$  est négatif, le porte-échantillon contribue à réduire l'inductance. On s'attend donc à une augmentation de la fréquence de résonance en présence du porte-échantillon. Quantitativement, lors de l'extraction du porte-échantillon nu, et en supposant qu'il occupe une fraction  $\alpha$  du volume interne de la bobine ( $\alpha = \frac{V_{P-E}}{V_{bob}}$ ), la variation d'inductance s'écrit

$$\delta L = (\mu_0 n^2 - \alpha \times \mu n^2 - (1 - \alpha) \mu_0 n^2) \times V_{bob} = -\mu_0 \chi_m n^2 V_{P-E} \quad (9.21)$$

Ceci correspond à une variation de fréquence

$$\delta f = -\frac{1}{2}f_0 \frac{\delta L}{L} = \frac{1}{2}f_0 \frac{V_{P-E}\mu_0 \chi_m n^2}{V_{bob} \times \mu_0 n^2} = \frac{1}{2}f_0 \alpha \chi_m \approx -82 \text{ Hz} \quad (9.22)$$

ainsi, enlever le porte-échantillon, devrait conduire à une diminution de la fréquence de 82 Hz au maximum, pour un facteur de remplissage égal à 1.

## 9.2 Atténuation des rayons X

La distance caractéristique d'atténuation  $\frac{1}{\mu}$  s'exprime en fonction des valeurs tabulées de la densité totale du matériau  $\rho$ , de la fraction massique  $w_i$  et du coefficient d'atténuation massique  $(\frac{\mu}{\rho})_i$  de chaque élément le constituant

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\rho \cdot \left( \sum_i w_i (\frac{\mu}{\rho})_i \right)} \quad (9.23)$$

Prenons l'exemple de 2H-NbSe<sub>2</sub>, à température ambiante :

$$a = b = 3.44 \text{ \AA} \quad c = 12.55 \text{ \AA} \quad \alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ \quad (9.24)$$

il y a deux atomes de niobium et quatre atomes de sélénium par maille, les masses atomiques respectives sont

$$m_{Nb} = 92.90731 \text{ u} \quad m_{Se} = 78.96 \text{ u} \quad 1 \text{ u} = 1,660538921(73) \times 10^{-27} \text{ kg} \quad (9.25)$$

la densité vaut environ 6.477 (SI, cgs)

$$d = \frac{2m_{Nb} + 4m_{Se}}{a.b.c. \sin(120^\circ).10^3 \text{ kg/m}^3} = 6.477 \text{ (SI ou g/cm}^3\text{)} \quad (9.26)$$

Réflexion Si	Énergie (keV)	S (cm <sup>2</sup> /g)	Se (cm <sup>2</sup> /g)	Nb (cm <sup>2</sup> /g)
(7, 7, 7)	13.840	20.194	97.682	32.120
(8, 8, 8)	15.817	13.842	96.400	29.984
(9, 9, 9)	17.794	9.9741	71.530	41.260
(11, 11, 11)	21.747	5.6649	40.817	73.187
(12, 12, 12)	23.725	4.5605	33.070	61.181
(13, 13, 13)	25.704	3.5785	26.227	47.382

TABLE 9.1 – Coefficients d’atténuation massique  $\mu$  de différents éléments en fonction de l’énergie des rayons X incidents, pour les principaux modes de fonctionnement de la ligne ID28 à l’ESRF, d’après les tables du NIST [158].

La fraction massique de niobium est d’environ 0.3704

$$w_{\text{Nb}} = \frac{m_{\text{Nb}}}{m_{\text{Nb}} + 2m_{\text{Se}}} = 0.3704 \quad (9.27)$$

On en déduit, d’après la Tab. 9.1, que le coefficient d’atténuation massique de NbSe<sub>2</sub> est de 60.32 cm<sup>2</sup>/g à 17.794 keV

$$\frac{\mu}{\rho} = w_{\text{Nb}}\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Nb}} + (1 - w_{\text{Nb}})\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Se}} = 60.32 \text{ cm}^2/\text{g} \quad (9.28)$$

La distance caractéristique d’atténuation est donc de 25.58  $\mu\text{m}$  à 17.794 keV

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{60.32 \text{ cm}^2/\text{g} \times 6.477 \text{ g}/\text{cm}^3} = 25.58 \mu\text{m} \quad (9.29)$$

Pour 2H-NbS<sub>2</sub>, les paramètres sont légèrement différents à température ambiante

$$a = b = 3.32 \text{ Å} \quad c = 11.94 \text{ Å} \quad (9.30)$$

la masse atomique du soufre est

$$m_{\text{S}} = 32.066 \text{ u} \quad (9.31)$$

la densité vaut environ 4.567 (SI, cgs) et la fraction massique de niobium est d’environ 0.5916. Les longueurs d’atténuation sont plus grandes que dans 2H-NbSe<sub>2</sub>, car le soufre est un élément léger qui absorbe moins les rayons X.

# Bibliographie

## Articles

- [1] Philip B. ALLEN. « [Neutron Spectroscopy of Superconductors](#) ». Dans : *Phys. Rev. B* 6 (7 oct. 1972), p. 2577–2579. DOI : 10.1103/PhysRevB.6.2577 (cf. p. 94).
- [2] Serge AUBRY, Gilles ABRAMOVICI et Jean-Luc RAIMBAULT. « [Chaotic polaronic and bipolaronic states in the adiabatic Holstein model](#) ». Dans : *Journal of Statistical Physics* 67 (3 1992). 10.1007/BF01049725, p. 675–780. URL : <http://dx.doi.org/10.1007/BF01049725> (cf. p. 23, 30, 33).
- [3] C. AYACHE, R. CURRAT et P. MOLINIÉ. « [Study of the mode softening in NbSe<sub>2</sub>-2H](#) ». Dans : *Physica B : Condensed Matter* 180–181, Part 1.0 (1992), p. 333–335. DOI : 10.1016/0921-4526(92)90750-M (cf. p. 117, 122).
- [4] B. BECKER et al. « [Strongly coupled charge-density wave transition in single-crystal Lu<sub>5</sub>Ir<sub>4</sub>Si<sub>10</sub>](#) ». Dans : *Phys. Rev. B* 59 (11 mar. 1999), p. 7266–7269. DOI : 10.1103/PhysRevB.59.7266 (cf. p. 47–49, 179, 181, 183, 185, 188).
- [5] C. BERTHIER, P. MOLINIÉ et D. JÉROME. « [Evidence for a connection between charge density waves and the pressure enhancement of superconductivity in 2H-NbSe<sub>2</sub>](#) ». Dans : *Solid State Communications* 18.9–10 (1976), p. 1393–1395. DOI : 10.1016/0038-1098(76)90986-8 (cf. p. 117, 121).
- [6] Griff BILBRO et W. L. McMILLAN. « [Theoretical model of superconductivity and the martensitic transformation in A15 compounds](#) ». Dans : *Phys. Rev. B* 14 (5 sept. 1976), p. 1887–1892. DOI : 10.1103/PhysRevB.14.1887 (cf. p. 34).
- [7] Etienne BOAKNIN et al. « [Heat Conduction in the Vortex State of NbSe<sub>2</sub> : Evidence for Multiband Superconductivity](#) ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 90 (11 mar. 2003), p. 117003. DOI : 10.1103/PhysRevLett.90.117003 (cf. p. 43).
- [8] S. V. BORISENKO et al. « [Two Energy Gaps and Fermi-Surface “Arcs” in NbSe<sub>2</sub>](#) ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 102 (16 avr. 2009), p. 166402. DOI : 10.1103/PhysRevLett.102.166402 (cf. p. 35–40, 44, 46, 83, 102, 163).
- [9] Ernst Helmut BRANDT. « [Geometric barrier and current string in type-II superconductors obtained from continuum electrodynamics](#) ». Dans : *Phys. Rev. B* 59 (5 fév. 1999), p. 3369–3372. DOI : 10.1103/PhysRevB.59.3369 (cf. p. 150, 169).
- [10] Ernst Helmut BRANDT. « [Properties of the ideal Ginzburg-Landau vortex lattice](#) ». Dans : *Phys. Rev. B* 68 (5 août 2003), p. 054506. DOI : 10.1103/PhysRevB.68.054506 (cf. p. 134, 169).
- [11] P. BROWN et al. « [Intensity of diffracted intensities](#) ». Dans : *International Tables for Crystallography Volume C : Mathematical, physical and chemical tables*. Sous la dir. d'E. PRINCE et al. T. C. International Tables for Crystallography. Springer Netherlands, 2004, p. 554–595. DOI : 10.1107/97809553602060000600 (cf. p. 61).
- [12] Eberhard BURKEL. « [Phonon spectroscopy by inelastic x-ray scattering](#) ». Dans : *Reports on Progress in Physics* 63.2 (2000), p. 171. URL : <http://stacks.iop.org/0034-4885/63/i=2/a=203> (cf. p. 55, 65, 67).
- [13] Matteo CALANDRA, Michele LAZZERI et Francesco MAURI. « [Anharmonic and non-adiabatic effects in MgB<sub>2</sub> : Implications for the isotope effect and interpretation of Raman spectra](#) ». Dans : *Physica C : Superconductivity* 456.1–2 (2007). Recent Advances in MgB<sub>2</sub> Research, p. 38–44. DOI : 10.1016/j.physc.2007.01.021 (cf. p. 101).
- [14] Matteo CALANDRA et Francesco MAURI. « [Charge-Density Wave and Superconducting Dome in TiSe<sub>2</sub> from Electron-Phonon Interaction](#) ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 106 (19 mai 2011), p. 196406. DOI : 10.1103/PhysRevLett.106.196406 (cf. p. 101).
- [15] Matteo CALANDRA, I. I. MAZIN et Francesco MAURI. « [Effect of dimensionality on the charge-density wave in few-layer 2H-NbSe<sub>2</sub>](#) ». Dans : *Phys. Rev. B* 80 (24 déc. 2009), p. 241108. DOI : 10.1103/PhysRevB.80.241108 (cf. p. 35).

- [16] F. D. CALLAGHAN et al. « Field Dependence of the Vortex Core Size in a Multiband Superconductor ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 95 (19 nov. 2005), p. 197001. DOI : 10.1103/PhysRevLett.95.197001 (cf. p. 43).
- [17] A. H. CASTRO NETO. « Charge Density Wave, Superconductivity, and Anomalous Metallic Behavior in 2D Transition Metal Dichalcogenides ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 86.19 (mai 2001), p. 4382–4385. DOI : 10.1103/PhysRevLett.86.4382 (cf. p. 45, 83, 102, 163).
- [18] S K CHAN et V HEINE. « Spin density wave and soft phonon mode from nesting Fermi surfaces ». Dans : *Journal of Physics F : Metal Physics* 3.4 (1973), p. 795. URL : <http://stacks.iop.org/0305-4608/3/i=4/a=022> (cf. p. 23, 25, 29).
- [19] B. S. CHANDRASEKHAR et D. EINZEL. « The superconducting penetration depth from the semiclassical model ». Dans : *Annalen der Physik* 505.6 (1993), p. 535–546. DOI : 10.1002/andp.19935050604 (cf. p. 14, 134, 135).
- [20] C. T. CHANTLER. « Theoretical Form Factor, Attenuation, and Scattering Tabulation for Z=1–92 from E=1–10 eV to E=0.4–1.0 MeV ». Dans : *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 24.1 (1995), p. 71–643. DOI : 10.1063/1.555974 (cf. p. 61, 105, 106).
- [21] W. CHAO et al. « Real space soft x-ray imaging at 10 nm spatial resolution ». Dans : *Opt. Express* 20.9 (avr. 2012), p. 9777–9783. DOI : 10.1364/OE.20.009777 (cf. p. 56).
- [22] J. R. COOPER. « Power-law dependence of the ab-plane penetration depth in  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$  ». Dans : *Phys. Rev. B* 54 (6 août 1996), R3753–R3755. DOI : 10.1103/PhysRevB.54.R3753 (cf. p. 146).
- [23] R. CORCORAN et al. « Quantum oscillations in the mixed state of the type II superconductor 2H-NbSe<sub>2</sub> ». Dans : *Journal of Physics : Condensed Matter* 6.24 (1994), p. 4479. URL : <http://stacks.iop.org/0953-8984/6/i=24/a=010> (cf. p. 35, 83, 102, 163).
- [24] Craig T. Van DEGRIFT. « Tunnel diode oscillator for 0.001 ppm measurements at low temperatures ». Dans : *Review of Scientific Instruments* 46.5 (1975), p. 599–607. DOI : 10.1063/1.1134272 (cf. p. 140, 143).
- [25] Craig T. Van DEGRIFT et David P. LOVE. « Modeling of tunnel diode oscillators ». Dans : *Review of Scientific Instruments* 52.5 (1981), p. 712–723. DOI : 10.1063/1.1136656 (cf. p. 143).
- [26] P. DIENER et al. « In-plane magnetic penetration depth in NbS<sub>2</sub> ». Dans : *Phys. Rev. B* 84 (5 août 2011), p. 054531. DOI : 10.1103/PhysRevB.84.054531 (cf. p. 44, 46, 83, 84, 102, 163, 171, 173).
- [27] Pascale DIENER. « Longueur de pénétration magnétique dans des supraconducteurs exotiques ». Thèse de doct. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2009. URL : <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00439559/> (cf. p. 143, 192).
- [28] Ion ERREA, Bruno ROUSSEAU et Aitor BERGARA. « Anharmonic Stabilization of the High-Pressure Simple Cubic Phase of Calcium ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 106 (16 avr. 2011), p. 165501. DOI : 10.1103/PhysRevLett.106.165501 (cf. p. 25, 31, 32, 80, 101, 124).
- [29] Yejun FENG et al. « Order parameter fluctuations at a buried quantum critical point ». Dans : *Proceedings of the National Academy of Sciences* (2012). DOI : 10.1073/pnas.1202434109 (cf. p. 117, 121).
- [30] Wayne G. FISHER et M. J. SIENKO. « Stoichiometry, structure, and physical properties of niobium disulfide ». Dans : *Inorganic Chemistry* 19.1 (1980), p. 39–43. DOI : 10.1021/ic50203a009 (cf. p. 115).
- [31] B. FÅK et B. DORNER. « On the interpretation of phonon line shapes and excitation energies in neutron scattering experiments ». Dans : *ILL technical report 92FA008S* (1992) (cf. p. 78).
- [32] B. FÅK et B. DORNER. « Phonon line shapes and excitation energies ». Dans : *Physica B : Condensed Matter* 234–236.0 (1997). Proceedings of the First European Conference on Neutron Scattering, p. 1107–1108. DOI : 10.1016/S0921-4526(97)00121-X (cf. p. 78, 88, 99).
- [33] J. D. FLETCHER et al. « Penetration Depth Study of Superconducting Gap Structure of 2H-NbSe<sub>2</sub> ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 98 (5 fév. 2007), p. 057003. DOI : 10.1103/PhysRevLett.98.057003 (cf. p. 21, 44, 83, 102, 163).

- [34] J. FRIEDEL. « On the pressure dependence of superconductivity in transition metal dichalcogenide layer crystals ». Anglais. Dans : *Journal de Physique Lettres* 36.11 (1975), p. 279–280. URL : <http://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00231208> (cf. p. 34, 45, 117).
- [35] R.H. FRIEND et A.D. YOFFE. « Electronic properties of intercalation complexes of the transition metal dichalcogenides ». Dans : *Advances in Physics* 36.1 (1987), p. 1–94. DOI : 10.1080/00018738700101951 (cf. p. 34, 83, 163).
- [36] P. GAROCHE et al. « Experimental investigation of superconductivity in 2H-NbSe<sub>2</sub> single crystal ». Dans : *Solid State Communications* 19.5 (1976), p. 455–460. DOI : 10.1016/0038-1098(76)91190-X (cf. p. 43, 83, 102, 118, 163).
- [37] P. et al.. GIANNOZZI. « QUANTUM ESPRESSO : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials ». Dans : *Journal of Physics : Condensed Matter* 21.39 (2009), 395502 (19pp). URL : <http://www.quantum-espresso.org> (cf. p. 94).
- [38] S. GIRAULT, A. H. MOUDDEN et J. P. POUGET. « Critical x-ray scattering at the Peierls transition of the blue bronze ». Dans : *Phys. Rev. B* 39 (7 mar. 1989), p. 4430–4434. DOI : 10.1103/PhysRevB.39.4430 (cf. p. 49).
- [39] Lev P. GOR'KOV. « Strong electron-lattice coupling as the mechanism behind charge density wave transformations in transition-metal dichalcogenides ». Dans : *Phys. Rev. B* 85 (16 avr. 2012), p. 165142. DOI : 10.1103/PhysRevB.85.165142 (cf. p. 23, 30, 33, 39, 95).
- [40] I. GUILLAMON et al. « Intrinsic atomic-scale modulations of the superconducting gap of 2H – NbSe<sub>2</sub> ». Dans : *Phys. Rev. B* 77.13 (avr. 2008), p. 134505. DOI : 10.1103/PhysRevB.77.134505 (cf. p. 44, 83, 102, 163).
- [41] I. GUILLAMÓN et al. « Superconducting Density of States and Vortex Cores of 2H-NbS<sub>2</sub> ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 101 (16 oct. 2008), p. 166407. DOI : 10.1103/PhysRevLett.101.166407 (cf. p. 46, 83, 84, 102, 163, 175).
- [42] T. HANAGURI et al. « Anomaly of quasi-particle density of states in the vortex state of NbSe<sub>2</sub> ». Dans : *Physica B : Condensed Matter* 329–333, Part 2 (2003). Proceedings of the 23rd International Conference on Low Temperature Physics, p. 1355–1356. DOI : 10.1016/S0921-4526(02)02195-6 (cf. p. 43, 45).
- [43] J. M. E. HARPER, T. H. GEBALLE et F. J. DiSALVO. « Thermal properties of layered transition-metal dichalcogenides at charge-density-wave transitions ». Dans : *Phys. Rev. B* 15 (6 mar. 1977), p. 2943–2951. DOI : 10.1103/PhysRevB.15.2943 (cf. p. 36, 39).
- [44] L. S. HAUSERMANN-BERG et R. N. SHELTON. « Low-temperature heat-capacity study of superconducting ternary silicides and germanides with the Sc<sub>5</sub>Co<sub>4</sub>Si<sub>10</sub>-type structure ». Dans : *Phys. Rev. B* 35 (13 mai 1987), p. 6659–6664. DOI : 10.1103/PhysRevB.35.6659 (cf. p. 49).
- [45] Nobuhiko HAYASHI, Masanori ICHIOKA et Kazushige MACHIDA. « Star-Shaped Local Density of States around Vortices in a Type-II Superconductor ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 77 (19 nov. 1996), p. 4074–4077. DOI : 10.1103/PhysRevLett.77.4074 (cf. p. 44).
- [46] H. F. HESS et al. « Scanning-Tunneling-Microscope Observation of the Abrikosov Flux Lattice and the Density of States near and inside a Fluxoid ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 62.2 (jan. 1989), p. 214–216. DOI : 10.1103/PhysRevLett.62.214 (cf. p. 44, 83, 102, 163).
- [47] H. F. HESS et al. « Spectroscopic and spatial characterization of superconducting vortex core states with a scanning tunneling microscope ». Dans : *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* 8.1 (1990), p. 450–454. DOI : 10.1116/1.577016 (cf. p. 36, 38).
- [48] H.F. HESS, R.B. ROBINSON et J.V. WASZCZAK. « STM spectroscopy of vortex cores and the flux lattice ». Dans : *Physica B : Condensed Matter* 169.1–4 (1991), p. 422–431. DOI : 10.1016/0921-4526(91)90262-D (cf. p. 38, 43).
- [49] D. S. INOSOV et al. « Fermi surface nesting in several transition metal dichalcogenides ». Dans : *New Journal of Physics* 10.12 (2008), p. 125027. URL : <http://stacks.iop.org/1367-2630/10/i=12/a=125027> (cf. p. 85).
- [50] Deepshika JAISWAL et al. « Superconducting parameters of a CDW compound Lu<sub>5</sub>Ir<sub>4</sub>Si<sub>10</sub> ». Dans : *Physica B : Condensed Matter* 312–313.0 (2002). The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, p. 142–144. DOI : 10.1016/S0921-4526(01)01519-8 (cf. p. 192, 193, 195).



- [51] F JELLINEK, G BRAUER et H MULLER. « MOLYBDENUM AND NIOBIUM SULPHIDES ». Dans : *NATURE* 185.4710 (1960), p. 376–377. DOI : 10.1038/185376a0 (cf. p. 101).
- [52] M. D. JOHANNES, I. I. MAZIN et C. A. HOWELLS. « Fermi-surface nesting and the origin of the charge-density wave in NbSe<sub>2</sub> ». Dans : *Phys. Rev. B* 73 (20 mai 2006), p. 205102. DOI : 10.1103/PhysRevB.73.205102 (cf. p. 24, 35–39, 97, 122).
- [53] R. E. JONES et al. « Pressure Effect on Superconducting NbSe<sub>2</sub> and NbS<sub>2</sub> ». Dans : *Phys. Rev. B* 6 (3 août 1972), p. 835–838. DOI : 10.1103/PhysRevB.6.835 (cf. p. 46).
- [54] M. H. JUNG et al. « Magnetic-field and pressure effects on charge-density-wave, superconducting, and magnetic states in Lu<sub>5</sub>Ir<sub>4</sub>Si<sub>10</sub> and Er<sub>5</sub>Ir<sub>4</sub>Si<sub>10</sub> ». Dans : *Phys. Rev. B* 68 (13 oct. 2003), p. 132102. DOI : 10.1103/PhysRevB.68.132102 (cf. p. 185).
- [55] J. KACMARCIK et al. « Specific heat measurements of a superconducting NbS<sub>2</sub> single crystal in an external magnetic field : Energy gap structure ». Dans : *Phys. Rev. B* 82 (1 juil. 2010), p. 014518. DOI : 10.1103/PhysRevB.82.014518 (cf. p. 46, 83, 84, 102, 163, 169, 170, 175).
- [56] R. V. KASOWSKI. « Band Structure of MoS<sub>2</sub> and NbS<sub>2</sub> ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 30 (23 juin 1973), p. 1175–1178. DOI : 10.1103/PhysRevLett.30.1175 (cf. p. 47).
- [57] H KATZKE. « Stacking disorder in 2H-NbS<sub>2</sub> and its intercalation compounds K-x(H<sub>2</sub>O)(y)NbS<sub>2</sub> - I. Description and model calculations of stacking faults in the host lattice NbS<sub>2</sub> ». English. Dans : *Z. Kristall.* 217.3 (2002), p. 127–130. DOI : 10.1524/zkri.217.3.127.20650 (cf. p. 84, 115).
- [58] T. KISS et al. « Charge-order-maximized momentum-dependent superconductivity ». Dans : *Nature Physics* 3 (2007), p. 720–725. DOI : 10.1038/nphys699 (cf. p. 35–37, 39, 40, 44, 83, 102, 163).
- [59] Takayuki KISS et al. « Fermi surface and superconducting gap of 2H-NbSe<sub>2</sub> using low-temperature ultrahigh-resolution angle-resolved photoemission spectroscopy ». Dans : *Physica B : Condensed Matter* 312–313.0 (2002). The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, p. 666–667. DOI : 10.1016/S0921-4526(01)01293-5 (cf. p. 44).
- [60] T. KLEIN et al. « Magnetic field dependence of the coherence length and penetration depth of MgB<sub>2</sub> single crystals ». Dans : *Phys. Rev. B* 73 (18 mai 2006), p. 184513. DOI : 10.1103/PhysRevB.73.184513 (cf. p. 170).
- [61] N. KOBAYASHI, K. NOTO et Y. MUTO. « Thermodynamic properties of superconducting 2H-NbSe<sub>2</sub> exhibiting anisotropy and strong-coupling effect ». Dans : *Solid State Communications* 20.11 (1976), p. 1081–1084. DOI : 10.1016/0038-1098(76)90786-9 (cf. p. 43).
- [62] E. KOCH. « Application to the crystal systems ». Dans : *International Tables for Crystallography Volume C : Mathematical, physical and chemical tables*. Sous la dir. d'E. PRINCE et al. T. C. International Tables for Crystallography. Springer Netherlands, 2004, p. 6–9. DOI : 10.1107/97809553602060000573 (cf. p. 59).
- [63] E. KOCH. « Summary of general formulae ». Dans : *International Tables for Crystallography Volume C : Mathematical, physical and chemical tables*. Sous la dir. d'E. PRINCE et al. T. C. International Tables for Crystallography. Springer Netherlands, 2004, p. 2–5. DOI : 10.1107/97809553602060000572 (cf. p. 59).
- [64] Y.-K. KUO et al. « Thermal properties of Lu<sub>5</sub>Ir<sub>4</sub>Si<sub>10</sub> near the charge-density-wave transition ». Dans : *Phys. Rev. B* 64 (12 sept. 2001), p. 125124. DOI : 10.1103/PhysRevB.64.125124 (cf. p. 49, 183, 187).
- [65] A. F. KUSMARTSEVA et al. « Pressure Induced Superconductivity in Pristine 1T – TiSe<sub>2</sub> ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 103.23 (nov. 2009), p. 236401. DOI : 10.1103/PhysRevLett.103.236401 (cf. p. 34).
- [66] M. LE TACON et al. « Intense paramagnon excitations in a large family of high-temperature superconductors ». English. Dans : *NATURE PHYSICS* 7.9 (sept. 2011), p. 725–730. DOI : 10.1038/NPHYS2041 (cf. p. 22, 67).
- [67] M. LEROUX et al. « Anisotropy and temperature dependence of the first critical field in 2H-NbS<sub>2</sub> ». Dans : *Physica B : Condensed Matter* 407.11 (2012). Proceedings of the International Workshop on Electronic Crystals (ECRYS-2011), p. 1813–1815. DOI : 10.1016/j.physb.2012.01.037 (cf. p. 47, 102).

- [68] Maxime LEROUX, Pierre RODIÈRE et Christine OPAGISTE. « Charge density wave and superconducting properties in single crystals of Lu<sub>5</sub>Ir<sub>4</sub>Si<sub>10</sub> ». Proceedings of the International Conference on Superconductivity and Magnetism (ICSM 2012), to be published in JPKS (cf. p. 49, 185, 188).
- [69] H. LIPSON, J. LANGFORD et H.-C. HU. « Trigonometric intensity factors ». Dans : *International Tables for Crystallography Volume C : Mathematical, physical and chemical tables*. Sous la dir. d'E. PRINCE et al. T. C. International Tables for Crystallography. Springer Netherlands, 2004, p. 596–598. DOI : 10.1107/97809553602060000601 (cf. p. 62).
- [70] L. LYARD et al. « Geometrical barriers and lower critical field in MgB<sub>2</sub> single crystals ». Dans : *Phys. Rev. B* 70 (18 nov. 2004), p. 180504. DOI : 10.1103/PhysRevB.70.180504 (cf. p. 150, 169).
- [71] Christoph Hans) MAIER. « Equivalent circuit models and interface circuits for CMOS microsen-sors ». ETH Zürich, 2000. URL : <http://dx.doi.org/10.3929/ethz-a-003930753> (cf. p. 152).
- [72] Barbara MANSART et al. « Evidence for a Peierls phase-transition in a three-dimensional multiple charge-density waves solid ». Dans : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109.15 (2012), p. 5603–5608. DOI : 10.1073/pnas.1117028109 (cf. p. 188, 189).
- [73] Paul A. MANSKY, P. M. CHAIKIN et R. C. HADDON. « Evidence for Josephson vortices in (BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> ». Dans : *Phys. Rev. B* 50 (21 déc. 1994), p. 15929–15944. DOI : 10.1103/PhysRevB.50.15929 (cf. p. 138).
- [74] E. MASLEN. « X-ray absorption ». Dans : *International Tables for Crystallography Volume C : Mathematical, physical and chemical tables*. Sous la dir. d'E. PRINCE et al. T. C. International Tables for Crystallography. Springer Netherlands, 2004, p. 599–608. DOI : 10.1107/97809553602060000602 (cf. p. 73).
- [75] L. F. MATTHEISS. « Energy Bands for 2H – NbSe<sub>2</sub> and 2H – MoS<sub>2</sub> ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 30 (17 avr. 1973), p. 784–787. DOI : 10.1103/PhysRevLett.30.784 (cf. p. 35).
- [76] W. L. McMILLAN. « Landau theory of charge-density waves in transition-metal dichalcogenides ». Dans : *Phys. Rev. B* 12 (4 août 1975), p. 1187–1196. DOI : 10.1103/PhysRevB.12.1187 (cf. p. 114, 187).
- [77] W. L. McMILLAN. « Microscopic model of charge-density waves in 2H – TaSe<sub>2</sub> ». Dans : *Phys. Rev. B* 16 (2 juil. 1977), p. 643–650. DOI : 10.1103/PhysRevB.16.643 (cf. p. 23, 30, 33, 34).
- [78] P. MONCEAU. « Nature of the Peierls transition in charge density wave systems : Strong coupling versus weak coupling ». Dans : *Physica D : Nonlinear Phenomena* 216.1 (2006), p. 167–171. DOI : 10.1016/j.physd.2006.01.016 (cf. p. 23).
- [79] D. E. MONCTON, J. D. AXE et F. J. DiSALVO. « Neutron scattering study of the charge-density wave transitions in 2H – TaSe<sub>2</sub> and 2H – NbSe<sub>2</sub> ». Dans : *Phys. Rev. B* 16 (2 juil. 1977), p. 801–819. DOI : 10.1103/PhysRevB.16.801 (cf. p. 41, 118).
- [80] D. E. MONCTON, J. D. AXE et F. J. DiSALVO. « Study of Superlattice Formation in 2H-NbSe<sub>2</sub> and 2H-TaSe<sub>2</sub> by Neutron Scattering ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 34 (12 mar. 1975), p. 734–737. DOI : 10.1103/PhysRevLett.34.734 (cf. p. 34, 35, 41).
- [81] E. MOROSAN et al. « Superconductivity in CuxTiSe<sub>2</sub> ». Dans : *Nature Physics* 2 (2006), p. 544–550. DOI : 10.1038/nphys360 (cf. p. 34).
- [82] R. C. MORRIS, R. V. COLEMAN et Rajendra BHANDARI. « Superconductivity and Magnetoresistance in NbSe<sub>2</sub> ». Dans : *Phys. Rev. B* 5 (3 fév. 1972), p. 895–901. DOI : 10.1103/PhysRevB.5.895 (cf. p. 47).
- [83] Michio NAITO et Shoji TANAKA. « Electrical Transport Properties in 2H-NbS<sub>2</sub>, -NbSe<sub>2</sub>, -TaS<sub>2</sub> and -TaSe<sub>2</sub> ». Dans : *Journal of the Physical Society of Japan* 51.1 (1982), p. 219–227. DOI : 10.1143/JPSJ.51.219 (cf. p. 34, 36, 46, 118, 119).
- [84] Keiichiro NASU. « Suppressed metal-insulator transitions, enhanced superconductivity, and reduced isotope effect due to quartic anharmonicity of phonons in a Peierls-Hubbard model ». Dans : *Phys. Rev. B* 44 (14 oct. 1991), p. 7625–7636. DOI : 10.1103/PhysRevB.44.7625 (cf. p. 101).
- [85] M. D. NÚÑEZ-REGUEIRO, J. M. LOPEZ-CASTILLO et C. AYACHE. « Thermal Conductivity of 1T-TaS<sub>2</sub> and 2H-TaSe<sub>2</sub> ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 55 (18 oct. 1985), p. 1931–1934. DOI : 10.1103/PhysRevLett.55.1931 (cf. p. 30, 34).



- [86] Yoshimasa NISHIO et al. « [Role of Electron-Lattice Interaction in Layered Transition Metal Dichalcogenide 2H-NbS<sub>2</sub>](#) ». Dans : *Journal of the Physical Society of Japan* 63.1 (1994), p. 156–167. DOI : 10.1143/JPSJ.63.156 (cf. p. 47, 93–96, 101, 117).
- [87] Kentaro ONABE, Michio NAITO et Shoji TANAKA. « [Anisotropy of Upper Critical Field in Superconducting 2H-NbS<sub>2</sub>](#) ». Dans : *Journal of the Physical Society of Japan* 45.1 (1978), p. 50–58. DOI : 10.1143/JPSJ.45.50 (cf. p. 46, 47, 83, 163, 175, 177).
- [88] Yoshichika ŌNUKI et al. « [Comment on the de Haas-van Alphen Effect in the Superconducting Mixed State of 2H-NbSe<sub>2</sub>](#) ». Dans : *Journal of the Physical Society of Japan* 61.2 (1992), p. 692–695. DOI : 10.1143/JPSJ.61.692 (cf. p. 35).
- [89] C. OPAGISTE et al. « [Lu<sub>5</sub>Ir<sub>4</sub>Si<sub>10</sub> whiskers : Morphology, crystal structure, superconducting and charge density wave transition studies](#) ». Dans : *Journal of Crystal Growth* 312.21 (2010), p. 3204–3208. DOI : 10.1016/j.jcrysgro.2010.07.037 (cf. p. 48, 181).
- [90] I. PALLECCHI et al. « [Nonsaturating linear resistivity up to 900 K in MgB<sub>2</sub>](#) ». Dans : *Phys. Rev. B* 79 (13 avr. 2009), p. 134508. DOI : 10.1103/PhysRevB.79.134508 (cf. p. 188).
- [91] J. P. POUGET et al. « [Neutron-scattering investigations of the Kohn anomaly and of the phase and amplitude charge-density-wave excitations of the blue bronze K<sub>0.3</sub>MoO<sub>3</sub>](#) ». Dans : *Phys. Rev. B* 43 (10 avr. 1991), p. 8421–8430. DOI : 10.1103/PhysRevB.43.8421 (cf. p. 78).
- [92] Z. PRIBULOVA et al. « [Anisotropy of the Sommerfeld Coefficient in Magnesium Diboride Single Crystals](#) ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 98 (13 mar. 2007), p. 137001. DOI : 10.1103/PhysRevLett.98.137001 (cf. p. 43, 175).
- [93] T. PROFFEN et R.B. NEDER. « [DISCUS, a program for diffuse scattering and defect structure simulations](#) ». Dans : *Journal of Applied Crystallography* 30 (1997), p. 171–175. DOI : 10.1107/S002188989600934X (cf. p. 60, 107).
- [94] R. PROZOROV et al. « [Meissner-London state in superconductors of rectangular cross section in a perpendicular magnetic field](#) ». Dans : *Phys. Rev. B* 62 (1 juil. 2000), p. 115–118. DOI : 10.1103/PhysRevB.62.115 (cf. p. 139, 140).
- [95] Ruslan PROZOROV. « [Superfluid density in a superconductor with an extended d-wave gap](#) ». Dans : *Superconductor Science and Technology* 21.8 (2008), p. 082003. URL : <http://stacks.iop.org/0953-2048/21/i=8/a=082003> (cf. p. 135).
- [96] Ruslan PROZOROV et Russell W. GIANNETTA. « [Magnetic penetration depth in unconventional superconductors](#) ». English. Dans : *SUPERCONDUCTOR SCIENCE & TECHNOLOGY* 19.8 (août 2006), R41–R67. DOI : 10.1088/0953-2048/19/8/R01 (cf. p. 138–140, 146).
- [97] S. RAMAKRISHNAN et J.A. MYDOSH. « [Multiple phase transitions in rare earth R<sub>5</sub>T<sub>4</sub>M<sub>10</sub>](#) ». Dans : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 310.2, Part 1 (2007). Proceedings of the 17th International Conference on Magnetism, p. 207–213. DOI : 10.1016/j.jmmm.2006.10.289 (cf. p. 49, 183, 187).
- [98] Sylvain RAVY et al. « [Inelastic x-ray scattering study of charge-density-wave dynamics in the Rb<sub>0.3</sub>MoO<sub>3</sub> blue bronze](#) ». Dans : *Phys. Rev. B* 69 (11 mar. 2004), p. 115113. DOI : 10.1103/PhysRevB.69.115113 (cf. p. 78).
- [99] T. M. RICE et G. K. SCOTT. « [New Mechanism for a Charge-Density-Wave Instability](#) ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 35 (2 juil. 1975), p. 120–123. DOI : 10.1103/PhysRevLett.35.120 (cf. p. 33, 36, 38).
- [100] Eva RITTWEGER et al. « [STED microscopy reveals crystal colour centres with nanometric resolution](#) ». Dans : *NATURE PHOTONICS* 3.3 (mar. 2009), p. 144–147. DOI : 10.1038/NPHOTON.2009.2 (cf. p. 56).
- [101] K. ROSSNAGEL. « [On the origin of charge-density waves in select layered transition-metal dichalcogenides](#) ». Dans : *Journal of Physics : Condensed Matter* 23.21 (2011), p. 213001. URL : <http://stacks.iop.org/0953-8984/23/i=21/a=213001> (cf. p. 23, 26, 29, 33).
- [102] K. ROSSNAGEL et al. « [Fermi surface of 2H – NbSe<sub>2</sub> and its implications on the charge-density-wave mechanism](#) ». Dans : *Phys. Rev. B* 64 (23 nov. 2001), p. 235119. DOI : 10.1103/PhysRevB.64.235119 (cf. p. 36, 37, 39).

- [103] Bruno ROUSSEAU et Aitor BERGARA. « Giant anharmonicity suppresses superconductivity in  $\text{AlH}_3$  under pressure ». Dans : *Phys. Rev. B* 82 (10 sept. 2010), p. 104504. DOI : 10.1103/PhysRevB.82.104504 (cf. p. 25, 32).
- [104] B. SALAMEH et al. « Precise texture determination of the spin density wave/superconductivity mixture in the phase separation regime of ». Dans : *Physica B : Condensed Matter* 404.3–4 (2009). Proceedings of the International Workshop on Electronic Crystals, p. 476–478. DOI : 10.1016/j.physb.2008.11.061 (cf. p. 185).
- [105] D. SANCHEZ et al. « Specific heat of  $2\text{H-NbSe}_2$  in high magnetic fields ». Dans : *Physica B* 204.1–4 (1995), p. 167–175. DOI : 10.1016/0921-4526(94)00259-X (cf. p. 43, 83, 102, 163).
- [106] T. Martin SCHMEING et V. RAMAKRISHNAN. « What recent ribosome structures have revealed about the mechanism of translation ». Dans : *Nature* 461.7268 (oct. 2009), p. 1234–1242. DOI : 10.1038/nature08403 (cf. p. 56).
- [107] J. F. SCOTT. « Soft-mode spectroscopy : Experimental studies of structural phase transitions ». Dans : *Rev. Mod. Phys.* 46 (1 jan. 1974), p. 83–128. DOI : 10.1103/RevModPhys.46.83 (cf. p. 34, 101).
- [108] R. N. SHELTON et al. « Electronic phase transition and partially gapped Fermi surface in superconducting  $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$  ». Dans : *Phys. Rev. B* 34 (7 oct. 1986), p. 4590–4594. DOI : 10.1103/PhysRevB.34.4590 (cf. p. 48, 51, 188, 189).
- [109] D. W. SHEN et al. « Primary Role of the Barely Occupied States in the Charge Density Wave Formation of  $\text{NbSe}_2$  ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 101 (22 nov. 2008), p. 226406. DOI : 10.1103/PhysRevLett.101.226406 (cf. p. 36, 38, 39, 41).
- [110] Qun SHEN. « Direct measurements of Bragg-reflection phases in x-ray crystallography ». Dans : *Phys. Rev. B* 59 (17 mai 1999), p. 11109–11112. DOI : 10.1103/PhysRevB.59.11109 (cf. p. 56).
- [111] Yogesh SINGH et al. « Competition between superconductivity and charge-density-wave ordering in the  $\text{Lu}_5\text{Ir}_4(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_{10}$  alloy system ». Dans : *Phys. Rev. B* 72 (4 juil. 2005), p. 045106. DOI : 10.1103/PhysRevB.72.045106 (cf. p. 49, 183, 185).
- [112] B. SIPOS et al. « From Mott state to superconductivity in  $1\text{T-TaS}_2$  ». Dans : *Nature Materials* 7.12 (2008), p. 960–965. DOI : 10.1038/nmat2318 (cf. p. 34, 187).
- [113] S. SRIDHAR, Dong-Ho WU et W. KENNEDY. « Temperature dependence of electrodynamic properties of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  crystals ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 63 (17 oct. 1989), p. 1873–1876. DOI : 10.1103/PhysRevLett.63.1873 (cf. p. 140).
- [114] Th. STRAUB et al. « Charge-Density-Wave Mechanism in  $2\text{H} - \text{NbSe}_2$  : Photoemission Results ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 82 (22 mai 1999), p. 4504–4507. DOI : 10.1103/PhysRevLett.82.4504 (cf. p. 35–39).
- [115] H. SUDEROW et al. « Pressure Induced Effects on the Fermi Surface of Superconducting  $2\text{H-NbSe}_2$  ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 95 (11 sept. 2005), p. 117006. DOI : 10.1103/PhysRevLett.95.117006 (cf. p. 117, 121).
- [116] T. TAMEGAI et G. J. LI. « Quasi-one-dimensional superconductivity in  $\text{Sc}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$  and  $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$  single crystals ». Dans : *International Journal of Modern Physics B* 21.18–19 (juil. 2007). 6th International Conference on New Theories, Discoveries and Applications of Superconductors and Related Materials, Sydney, AUSTRALIA, JAN 09–11, 2007, p. 3334–3339. DOI : 10.1142/S0217979207044500 (cf. p. 183, 185).
- [117] Riccardo TEDIOSI et al. « Evidence for strongly coupled charge-density-wave ordering in three-dimensional  $\text{R}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$  compounds from optical measurements ». Dans : *Phys. Rev. B* 80 (3 juil. 2009), p. 035107. DOI : 10.1103/PhysRevB.80.035107 (cf. p. 48).
- [118] M. TEGZE et G. FAIGEL. « ATOMIC-RESOLUTION X-RAY HOLOGRAPHY ». Dans : *EUROPHYSICS LETTERS* 16.1 (sept. 1991), p. 41–46. DOI : 10.1209/0295-5075/16/1/008 (cf. p. 56).
- [119] M. TEGZE et G. FAIGEL. « X-ray holography with atomic resolution ». Dans : *NATURE* 380.6569 (mar. 1996), p. 49–51. DOI : 10.1038/380049a0 (cf. p. 56).
- [120] M. TEGZE et al. « Three Dimensional Imaging of Atoms with Isotropic  $0.5 \text{ \AA}$  Resolution ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 82 (24 juin 1999), p. 4847–4850. DOI : 10.1103/PhysRevLett.82.4847 (cf. p. 56).

- [121] W. C. TONJES et al. « Charge-density-wave mechanism in the  $2H - NbSe_2$  family : Angle-resolved photoemission studies ». Dans : *Phys. Rev. B* 63 (23 mai 2001), p. 235101. DOI : 10.1103/PhysRevB.63.235101 (cf. p. 36, 37, 39).
- [122] A.A. TULAPURKAR et al. « Peak effect studies in  $2H-NbS_2$  ». Dans : *Physica B : Condensed Matter* 312–313 (2002), p. 118–119. DOI : 10.1016/S0921-4526(01)01163-2 (cf. p. 163, 169, 175).
- [123] Knut W. URBAN. « Studying Atomic Structures by Aberration-Corrected Transmission Electron Microscopy ». Dans : *Science* 321.5888 (2008), p. 506–510. DOI : 10.1126/science.1152800 (cf. p. 56).
- [124] T. VALLA et al. « Quasiparticle Spectra, Charge-Density Waves, Superconductivity, and Electron-Phonon Coupling in  $2H - NbSe_2$  ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 92.8 (fév. 2004), p. 086401. DOI : 10.1103/PhysRevLett.92.086401 (cf. p. 36, 37, 44).
- [125] Léon VAN HOVE. « Correlations in Space and Time and Born Approximation Scattering in Systems of Interacting Particles ». Dans : *Phys. Rev.* 95 (1 juil. 1954), p. 249–262. DOI : 10.1103/PhysRev.95.249 (cf. p. 65).
- [126] C. VARMA. « Higgs Boson in Superconductors ». Dans : *Journal of Low Temperature Physics* 126 (3 2002), p. 901–909. DOI : 10.1023/A:1013890507658 (cf. p. 19).
- [127] C. M. VARMA et A. L. SIMONS. « Strong-Coupling Theory of Charge-Density-Wave Transitions ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 51 (2 juil. 1983), p. 138–141. DOI : 10.1103/PhysRevLett.51.138 (cf. p. 23, 29–31, 33, 34, 39, 41, 101, 102).
- [128] D. P. VARN et G. S. CANRIGHT. « The crystal problem for polytypes ». Dans : *Acta Crystallographica Section A* 57.1 (jan. 2001), p. 4–19. DOI : 10.1107/S0108767300010680 (cf. p. 108).
- [129] D. P. VARN, G. S. CANRIGHT et J. P. CRUTCHFIELD. « A direct method for inferring planar disorder and structure from X-ray diffraction studies ». URL : <http://wissenplatz.org/papers/varn.2006a.pdf> (cf. p. 108).
- [130] D. P. VARN, G. S. CANRIGHT et J. P. CRUTCHFIELD. « Inferring planar disorder in close-packed structures via  $\epsilon$ -machine spectral reconstruction theory : structure and intrinsic computation in zinc sulfide ». Dans : *Acta Crystallographica Section B* 63.2 (avr. 2007), p. 169–182. DOI : 10.1107/S0108768106043084 (cf. p. 108).
- [131] F. WEBER et al. « Electron-Phonon Coupling and the Soft Phonon Mode in  $TiSe_2$  ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 107 (26 déc. 2011), p. 266401. DOI : 10.1103/PhysRevLett.107.266401 (cf. p. 100).
- [132] F. WEBER et al. « Extended Phonon Collapse and the Origin of the Charge-Density Wave in  $2H-NbSe_2$  ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 107 (10 sept. 2011), p. 107403. DOI : 10.1103/PhysRevLett.107.107403 (cf. p. 30, 39, 41, 78, 97, 99–101, 117, 122, 127, 128).
- [133] W. WEBER. « The phonons in high  $T_c$  A15 compounds ». Dans : *Physica B+C* 126.1–3 (1984), p. 217–228. DOI : 10.1016/0378-4363(84)90167-0 (cf. p. 45).
- [134] G WEXLER et A M WOOLLEY. « Fermi surfaces and band structures of the 2H metallic transition-metal dichalcogenides ». Dans : *Journal of Physics C : Solid State Physics* 9.7 (1976), p. 1185. URL : <http://stacks.iop.org/0022-3719/9/i=7/a=010> (cf. p. 35).
- [135] G WEXLER et A M WOOLLEY. « Fermi surfaces and band structures of the 2H metallic transition-metal dichalcogenides ». Dans : *Journal of Physics C : Solid State Physics* 9.7 (1976), p. 1185. URL : <http://stacks.iop.org/0022-3719/9/i=7/a=010> (cf. p. 47, 97).
- [136] H. WIESMANN et al. « Simple Model for Characterizing the Electrical Resistivity in  $A - 15$  Superconductors ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 38 (14 avr. 1977), p. 782–785. DOI : 10.1103/PhysRevLett.38.782 (cf. p. 187).
- [137] J. A. WILSON, F. J. DI SALVO et S. MAHAJAN. « Charge-Density Waves in Metallic, Layered, Transition-Metal Dichalcogenides ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 32 (16 avr. 1974), p. 882–885. DOI : 10.1103/PhysRevLett.32.882 (cf. p. 34).
- [138] Tao WU et al. « Magnetic-field-induced charge-stripe order in the high-temperature superconductor  $YBa_2Cu_3O_y$  ». Dans : *Nature* 477 (2011), p. 191–194. DOI : 10.1038/nature10345 (cf. p. 22).

- [139] H. D. YANG, P. KLAIVINS et R. N. SHELTON. « Competition between superconductivity and charge-density waves in the pseudoternary system  $(\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x)_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$  ». Dans : *Phys. Rev. B* 43 (10 avr. 1991), p. 7681–7687. DOI : 10.1103/PhysRevB.43.7681 (cf. p. 183, 185).
- [140] H. D. YANG, R. N. SHELTON et H. F. BRAUN. « Superconductivity and electronic instability at high pressure in  $\text{Sc}_5\text{Co}_4\text{Si}_{10}$ -type compounds ». Dans : *Phys. Rev. B* 33 (7 avr. 1986), p. 5062–5065. DOI : 10.1103/PhysRevB.33.5062 (cf. p. 48, 49).
- [141] T YOKOYA et al. « Fermi surface sheet-dependent superconductivity in  $2\text{H-NbSe}_2$  ». English. Dans : *SCIENCE* 294.5551 (déc. 2001), p. 2518–2520. DOI : 10.1126/science.1065068 (cf. p. 44, 46).
- [142] E. ZELDOV et al. « Geometrical Barriers in High-Temperature Superconductors ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 73 (10 sept. 1994), p. 1428–1431. DOI : 10.1103/PhysRevLett.73.1428 (cf. p. 150, 165, 169).

## Livres

- [143] N.W. ASHCROFT et N.D. MERMIN. « Physique des solides ». Français. Trad. par Franck BIET et Hamid KACHKACHI. EDP Sciences, 2002. URL : <http://www.edition-sciences.com/physique-solides.htm> (cf. p. 55, 65, 68).
- [144] Henrik BRUUS et Karsten FLENSBERG. « Many-Body Quantum Theory in Condensed Matter Physics : An Introduction (Oxford Graduate Texts) ». Oxford University Press, USA, 2004. URL : <http://www.oup.com/uk/catalogue/?ci=9780198566335> (cf. p. 20, 29).
- [145] « CRC Handbook of Chemistry and Physics ». CRC Press, 1993. ISBN : 0849304741 (cf. p. 146, 202).
- [146] Elena R. DOBROVINSKAYA, Leonid A. LITVYNOV et Valerian PISHCHIK. « Sapphire. Material, Manufacturing, Applications ». Springer, 2009. ISBN : 978-0-387-85694-0 (cf. p. 146, 202, 203).
- [147] George GRÜNER. « Density Waves in Solids ». Perseus Books, 2000 (cf. p. 23, 30, 33, 36, 41, 49, 99).
- [148] A. GUINIER. « Théorie et technique de la radiocristallographie ». Dunod, 1964 (cf. p. 55, 58).
- [149] C HURD. « The Hall effect in metals and alloys ». New York : Plenum Press, 1972. ISBN : 0306305305 (cf. p. 152).
- [150] Charles KITTEL. « Introduction to solid state physics ». New York : Wiley, 1976. ISBN : 0471490245 (cf. p. 20, 134).
- [151] Étienne Du Trémolet de LACHEISSERIE, éd. « Magnétisme ». EDP sciences, 2001. ISBN : 2868834639 (cf. p. 13, 146, 147, 202).
- [152] William H. PRESS et al. « Numerical Recipes 3rd Edition : The Art of Scientific Computing ». 3<sup>e</sup> éd. New York, NY, USA : Cambridge University Press, 2007. URL : <http://www.nr.com> (cf. p. 80, 81).
- [153] K. PROTASSOV. « Analyse statistique des données expérimentales ». Français. EDP Sciences, Collection Grenoble Sciences, 2002. URL : <http://grenoble-sciences.ujf-grenoble.fr/ouvrages/livre.php?ouvrage=13211151> (cf. p. 79, 80).
- [154] Subir SACHDEV. « Quantum phase transitions ». Cambridge University Press, 2011. ISBN : 9780521514682 (cf. p. 23).
- [155] G SQUIRES. « Introduction to the theory of thermal neutron scattering ». Mineola, N.Y : Dover Publications, 1996. ISBN : 048669447X (cf. p. 55, 68).

## Sources en ligne

- [156] URL : <http://en.wikipedia.org/wiki/File:EfektMeisnera.svg> (cf. p. 14).
- [157] URL : [http://en.wikipedia.org/wiki/File:Phonon\\_k\\_3k.gif](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Phonon_k_3k.gif) (cf. p. 66).

- [158] C.T. CHANTLER et al. « Detailed Tabulation of Atomic Form Factors, Photoelectric Absorption and Scattering Cross Section, and Mass Attenuation Coefficients for  $Z = 1-92$  from  $E = 1-10$  eV to  $E = 0.4-1.0$  MeV ». URL : <http://www.nist.gov/pml/data/ffast/index.cfm> (cf. p. 61, 75, 206).
- [159] C.T. CHANTLER et al. « Detailed Tabulation of Atomic Form Factors, Photoelectric Absorption and Scattering Cross Section, and Mass Attenuation Coefficients in the Vicinity of Absorption Edges in the Soft X-Ray ( $Z = 30-36$ ,  $Z = 60-89$ ,  $E = 0.1$  keV–10 keV), Addressing Convergence Issues of Earlier Work ». URL : <http://physics.nist.gov/PhysRefData/FFast/Text2000/contents2000.html> (cf. p. 61).
- [160] ESRF. « Comparison IXS versus INS ». URL : <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/DynExtrCond/ID28/IntroIXS/Comparison> (cf. p. 67).
- [161] ESRF. « Description de la ligne ID28 ». URL : <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/DynExtrCond/ID28/BeamlineLayout> (cf. p. 71).
- [162] Sylvain RAVY. « Cours « Structure de la matière condensée » ». 2012. URL : <http://www.lps.u-psud.fr/spip.php?article531> (cf. p. 55).
- [163] « SINGLE CRYSTAL SAPPHIRE ». URL : <http://americas.kyocera.com/kicc/pdf/Kyocera%20Sapphire.pdf> (cf. p. 146, 202).
- [164] GROUPE DU PR. TAKAHASHI, UNIVERSITÉ DU TOHOKU, SENDAI. « "ARPES Calendar 2006" (incluant la surface de Fermi de  $2H-NbS_2$ ) ». URL : <http://arpes.phys.tohoku.ac.jp/contents/image/calendar/2006calendar.pdf> (cf. p. 47).
- [165] TOBIAS. « Schéma de cellule à enclume diamant ». URL : [http://en.wikipedia.org/wiki/File:Diamond\\_Anvil\\_Cell\\_-\\_Cross\\_Section.svg](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Diamond_Anvil_Cell_-_Cross_Section.svg) (cf. p. 75).
- [166] « X-Ray Attenuation [Medical imaging, transmission studies] ». URL : <http://physics.nist.gov/PhysRefData/FFast/Text2000/sec08.html#8.8> (cf. p. 74).

## Résumé

Cette thèse présente une étude expérimentale de l'interaction entre la supraconductivité et une onde de densité de charge (ODC). Dans la théorie standard, la température critique d'un matériau supraconducteur est favorisée principalement par deux paramètres : une grande densité d'états au niveau de Fermi ( $n_F$ ), et un fort couplage électron-phonon. Cependant, un fort couplage électron-phonon favorise aussi l'apparition d'une ODC, ce qui réduit  $n_F$  et rivalise ainsi avec la supraconductivité.

Notre démarche a consisté à étudier deux composés où supraconductivité et ODC coexistent, et dans lesquels on peut faire disparaître l'ODC grâce à un paramètre externe : pression ou substitution. Le premier composé,  $2H-NbSe_2$ , présente une ODC en dessous de 33 K à pression ambiante. Celle-ci coexiste avec la supraconductivité en dessous de 7 K. L'application d'une pression supérieure à 4.6 GPa suffit à faire disparaître l'ODC, sans que la température critique varie notablement. L'ODC disparaît aussi en remplaçant le sélénium par du soufre :  $2H-NbS_2$  est ainsi un supraconducteur sans ODC ( $T_c = 6$  K), et peut donc servir de composé témoin pour une étude comparative. Dans le second composé,  $Lu_5Ir_4Si_{10}$ , une ODC est présente en dessous de 77 K à pression ambiante. Celle-ci disparaît sous pression au-dessus de 2 GPa, tandis que la température critique saute simultanément de 4 à 9 K.

Pour étudier ces composés, j'ai utilisé trois techniques expérimentales : la mesure de la dispersion des phonons à basse température (300 – 2 K) et sous pression (0 – 16 GPa) par diffusion inélastique des rayons X, la mesure de la dépendance en température de la longueur de pénétration magnétique grâce à un oscillateur à diode tunnel et la mesure des champs critiques via des microsondes Hall.

Dans la première partie, je présente la dépendance en température de la dispersion des phonons dans  $2H-NbS_2$ . Nous observons la présence d'un phonon mou dont l'énergie reste toujours positive, même extrapolée à température nulle. Ce composé est ainsi à la limite d'une instabilité ODC. De plus, nous montrons qu'il est relativement unique, car seuls les effets anharmoniques empêchent l'amollissement complet des phonons.

Je présente ensuite la dépendance en température et en pression de la dispersion des phonons dans  $2H-NbSe_2$ . Ces expériences montrent qu'un mode de phonon mou persiste jusqu'à 16 GPa, même quand l'état à température nulle n'est pas l'ODC. La dépendance en température de ce phonon mou est alors similaire à celle de  $2H-NbS_2$ . Dans les deux composés, ces phonons mous semblent liés à la présence d'un couplage électron-phonon à la fois fort et anisotrope. Nous suggérons qu'il s'agit d'un élément essentiel pour expliquer leurs propriétés supraconductrices.

Dans la seconde partie, je mesure l'anisotropie et la dépendance en température de la longueur de pénétration magnétique dans l'état supraconducteur de  $2H-NbS_2$  et  $Lu_5Ir_4Si_{10}$ . La dépendance en température de la densité superfluide dans  $2H-NbS_2$  confirme la présence d'un gap supraconducteur réduit dont l'amplitude est très proche de celle mesurée dans  $2H-NbSe_2$ . Les phonons mous et le gap réduit étant présents dans  $2H-NbS_2$  et  $2H-NbSe_2$ , nous prouvons expérimentalement qu'il faut raisonner en termes de renforcement de la supraconductivité par les phonons mous plutôt qu'en termes d'interaction avec l'état fondamental (ODC ou métal). Nous proposons que ce renforcement soit lié à l'anisotropie du couplage électron-phonon.

En revanche, cet effet n'est pas général aux composés où supraconductivité et ODC coexistent. Les propriétés supraconductrices de  $Lu_5Ir_4Si_{10}$  sont en effet bien décrites par le modèle BCS couplage faible. Ceci est peut être lié aux caractéristiques de l'ODC : la présence d'une hystérésis montre que la transition ODC est du premier ordre. D'autre part, les mesures de diffraction X sous pression et à basse température révèlent que cette ODC est multiple : en plus de la périodicité  $1/7$ , nous observons une seconde périodicité de  $1/20$ .



## Abstract

This thesis presents an experimental study of the interaction between superconductivity and a charge density wave (CDW). In the standard theory, the critical temperature of a superconductor is principally enhanced by two parameters : a large density of states at the Fermi level ( $n_F$ ) and a strong electron-phonon coupling. However, a strong electron-phonon coupling also favors the appearance of a CDW, which reduces  $n_F$  and therefore competes with superconductivity.

Our strategy was to study two compounds in which superconductivity and CDW coexist, and in which the CDW can be suppressed through an external parameter : pressure or substitution. The first compound is 2H-NbSe<sub>2</sub>, it presents a CDW below 33 K at ambient pressure. This CDW coexists with superconductivity below 7 K. Under pressure, the CDW disappears above 4.6 GPa, meanwhile the critical temperature slowly changes. The CDW also disappears when replacing selenium by sulfur : 2H-NbS<sub>2</sub> is a superconductor without CDW ( $T_c = 6$  K), it can therefore serves as a "test compound" for a comparative study. The second compound is Lu<sub>5</sub>Ir<sub>4</sub>Si<sub>10</sub>, it presents a CDW below 77 K at ambient pressure. Under pressure, this CDW disappears above 2 GPa, meanwhile the critical temperature abruptly jumps from 4 to 9 K.

For this study, I used three experimental techniques : inelastic x-ray scattering at low temperature (300–2 K) and under pressure (0–16 GPa) to measure the dispersion of phonons, a tunnel diode oscillator to measure the temperature dependence of the magnetic penetration depth, and Hall micro-probes to measure the first and second critical fields.

In the first part, I present the temperature dependence of the phonon dispersion in 2H-NbS<sub>2</sub>. We observe a soft phonon that always remains at positive energies, even extrapolated to zero temperature. Thus, this compound is on the verge of CDW instability. It is also relatively unique, since we show anharmonicity is the only effect that prevents the complete softening of the phonons.

Then I present the temperature and pressure dependence of the phonon dispersion in 2H-NbSe<sub>2</sub>. These experiments show that a soft phonon persists up to 16 GPa, even if the ground state is not a CDW. The temperature dependence of this soft phonon is then similar to that of 2H-NbS<sub>2</sub>. In both compounds, these soft modes seem to be related to the strength and anisotropy of the electron-phonon coupling. We suggest this is a fundamental element to explain their superconducting properties.

In the second part, I measure the anisotropy and temperature dependence of the magnetic penetration depth in the superconducting state of 2H-NbS<sub>2</sub> and Lu<sub>5</sub>Ir<sub>4</sub>Si<sub>10</sub>. The temperature dependence of the superfluid density in 2H-NbS<sub>2</sub> confirms the presence of a reduced superconducting gap. Its amplitude is very similar to the one measured in 2H-NbSe<sub>2</sub>. The soft modes and the reduced gap being present in both 2H-NbSe<sub>2</sub> and 2H-NbS<sub>2</sub>, we prove experimentally that the enhancement of superconductivity is related to the soft modes rather than to the nature of the ground state (CDW or metal). We suggest this enhancement is due the anisotropy of the electron-phonon coupling.

However, this effect is not general to all compounds where superconductivity and CDW coexist. The superconducting properties of Lu<sub>5</sub>Ir<sub>4</sub>Si<sub>10</sub> are indeed well fitted by the BCS model in the weak coupling limit. This may be related to the characteristics of the CDW : the presence of hysteresis shows that the CDW transition is first order. In addition, under pressure and at low temperature, x-ray diffraction measurements indicate that the CDW is multiple : aside from the periodicity of 1/7, we observe a second periodicity of 1/20.